ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUILLET 1927.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES BARROIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **L. Torres Quevedo** pour occuper la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *Kamerlingh Onnes*.

Il est donné lecture de ce décret.

M. le **Président** annonce dans les termes suivants la mort de M. **Mittag-Leffler** :

J'ai le regret d'annoncer à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. **Mittag-Leffler**, Correspondant depuis 1900 dans la section de géométrie.

Les travaux les plus importants de Mittag-Leffler se rapportent à la théorie des fonctions. Il démontre un théorème, plus général que celui de Weierstrass, indiquant comment on peut former une fonction méromorphe admettant des pôles donnés à l'avance, avec des parties principales également données. Le problème dut à sa simplicité, à son élégance, à ses nombreuses applications de devenir rapidement classique : Hermite lui fit une place importante dans ses leçons à la Sorbonne et rendit ainsi célèbre le nom de Mittag-Leffler.

Mittag-Leffler donne à son théorème une grande extension en considérant le cas où les points singuliers ou les zéros des fonctions à construire forment un ensemble énumérable distribué d'une façon quelconque dans le plan.

Une autre question qui a fait l'objet des recherches de Mittag-Leffler est la théorie des équations différentielles linéaires et homogènes, il a perfectionné des méthodes données par Poincaré et Hamburger, ainsi que certains points des beaux théorèmes de M. Picard sur l'intégration des équations différentielles linéaires à coefficients doublement périodiques et à intégrale générale uniforme.

Dans ces travaux Mittag-Leffler a donné la mesure de son esprit pénétrant et origiual sans se laisser détourner de ses recherches par la direction qu'il avait assumée de la célèbre revue *Acta mathematica*, qui exerça une si grande influence sur le développement des mathématiques modernes. Pour reconnaître tant d'éminents services, les mathématiciens de tous pays avaient ouvert une souscription pour offrir à Mittag-Leffler un témoignage d'admiration et de remerciements.

L'exemple de la vie de Mittag-Leffler nous apprend qu'il sert doublement la science, l'homme qui la sert en Suède, puisque dans ce pays éclairé il la fait à la fois avancer et admirer. Il la fait admirer assez efficacement pour que les rois et les particuliers, qu'ils aient nom Oscar II ou Nobel, l'honorent à l'envi. Mittag-Leffler s'y était fait assez estimer pour avoir été appelé dans ce conseil chargé par le roi de désigner les plus dignes dans le noble concours qu'il avait ouvert entre les mathématiciens du monde, à l'occasion du 60e anniversaire de sa naissance. Ses rapports insérés aux *Acta mathematica* ont narré l'histoire de la découverte des fonctions fuchsiennes et kleinéennes, ainsi que les recherches d'analyse mathématique d'un autre de nos confrères de la section de géométrie. Ainsi le nom de Mittag-Leffler vivra associé à ceux des plus grands mathématiciens de notre temps et de notre pays.

M. **Émile Picard** ajoute les quelques mots suivants, à l'occasion de la mort de M. **Mittag-Leffler** :

M. le Président a rappelé quelques-uns des principaux titres de notre illustre Correspondant suédois, dont le nom était bien connu dans le monde scientifique de tous les pays. Sa formation fut au début essentiellement allemande, et l'enseignement de Weierstrass à l'Université de Berlin laissa sur lui une forte empreinte. Il vint un peu plus tard suivre des cours à Paris, et il aimait à se dire élève d'Hermite en même temps que de Weierstrass; c'est à cette époque que nous l'avons connu, nos confrères Henri Poincaré et Paul Appell, et moi-même. Hermite avait pris

Mittag-Leffler en une affection toute particulière, et une longue correspondance s'établit entre eux, qui dura jusqu'à la mort d'Hermite.

Presque tous les travaux de Mittag-Leffler se rapportent à la théorie des fonctions analytiques uniformes. C'est dans la question du prolongement d'une fonction donnée par son développement de Taylor que Mittag-Leffler a peut-être donné toute la mesure de son talent. Il est arrivé à la notion essentielle de ce qu'il a appelé *l'étoile* correspondant à une série entière, et ces travaux ont été l'origine d'un nombre considérable de recherches de géomètres contemporains. On peut dire de Mittag-Leffler ce que disait Fontenelle à propos de Leibnitz : il a eu le plaisir de voir croître dans les jardins d'autrui les plantes dont il avait fourni les graines. C'est là pour un homme de science la satisfaction suprême.

En dehors de son Journal les *Acta mathematica*, Mittag-Leffler a encore fondé à Djursholm près de Stockholm un Institut possédant la plus belle bibliothèque mathématique qui existe sans doute dans le monde. Cette fondation, que notre regretté collègue a léguée à l'Université de Stockholm, est destinée à devenir un centre où donneront des conférences les mathématiciens les plus éminents de tous les pays; c'est encore un nouveau titre de Mittag-Leffler à la reconnaissance des amis des sciences mathématiques.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Da Costa Lobo**, directeur de l'Observatoire de Coïmbra, qui assiste à la séance.

M. **Émile Picard** en déposant sur le bureau ses *Leçons sur quelques types simples d'équations aux dérivées partielles avec des applications à la physique mathématique*, s'exprime comme il suit :

Ce volume contient les leçons, rédigées par quelques-uns de mes auditeurs, que j'ai faites à la Sorbonne en 1907, et reprises avec quelques additions en 1925. On y retrouvera en particulier mes anciennes recherches sur les équations aux dérivées partielles du type hyperbolique, et une théorie assez développée de la valeur *principale* de l'intégrale de Cauchy. Je donne aussi diverses applications empruntées à la théorie de la chaleur et à celle de l'électricité. Les derniers chapitres traitent sommairement des équations aux dérivées partielles à caractéristiques imaginaires.

Ce volume appartient à la Collection des *Cahiers scientifiques publiés sous la direction de* M. Gaston Julia.

M. **Léon Guillet** fait hommage à l'Académie de l'Ouvrage de M. Paul Jeancard : *Les Parfums. Chimie et industrie*, pour lequel il a écrit une *Préface*.

M. **C. Matignon** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée *Ville de Cannes. Cérémonie commémorative de* Jean-Baptiste Dumas.

CORRESPONDANCE.

M. le **Directeur de l'Institut national agronomique** prie l'Académie de vouloir bien désigner un de ses membres qui remplacera, dans le Conseil d'administration, M. *Gustave André*, décédé.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les fascicules LXXI et LXXII des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par* Albert Ier, prince souverain de Monaco. *Mollusques Hétéropodes et Euptéropodes provenant des campagnes des yachts* Princesse-Alice I et II *et* Hirondelle II par A. Vayssière, et *Mollusques provenant des campagnes scientifiques du Prince Albert Ier de Monaco dans l'océan Atlantique et dans le golfe de Gascogne*, par Ph. Dautzenberg. (Présenté par M. L. Joubin.)

2° *Atlas des spectres des substances colorantes*. 1re Partie : *Les spectres d'absorption des substances colorantes organiques*, mesurés par P. M. Nedopekin, sous la direction de M. P. Lasareff. (Présenté par M. C. Matignon.)

3° Plusieurs brochures de M. José Maria Torroja relatives surtout à la *Stéréographométrie*. (Présentées par M. G. Perrier.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur les formes riemanniennes des géométries à groupe fondamental semi-simple.* Note de M. **E. Cartan**.

1. Considérons un espace $\mathcal{E}_n$ à n dimensions à groupe fondamental G d'ordre $r \geqq n$. Il est des cas très étendus où l'on peut donner, suivant une loi invariante, une forme riemannienne à la géométrie de l'espace $\mathcal{E}_n$.

Cela dépend de la nature de G et des propriétés du sous-groupe g d'ordre $s = r - n$ qui laisse invariant un point de l'espace.

2. Supposons, ce qui est fréquent dans les applications, le groupe G simple ou semi-simple. L'espace E_r représentatif de ses transformations est riemannien (1). Considérons dans E_r les ∞^n variétés totalement géodésiques V_s, lieux des points représentatifs des transformations Sg, produits d'une transformation fixe S de G et d'une transformation variable de g. Si T_0 est une transformation fixe de G, la *translation* $S' = T_0 S$ échange entre elles les variétés V_s.

Représentons les ∞^n variétés V_s par les points M d'un espace $\mathcal{E}_n$ à n dimensions; à la translation T_0 de E_r correspondra dans $\mathcal{E}_n$ une transformation ponctuelle, que nous désignerons encore par T_0.

Nous allons supposer que le sous-groupe g jouit des propriété suivantes :

A. *g ne contient aucun sous-groupe invariant de* G.

B. *g n'est invariant dans aucun sous-groupe de* G *autre que lui-même.*

C. *Il n'existe en un point de* V_s *aucune direction à la fois tangente et normale à* V_s.

De la propriété A, il résulte que les transformations ponctuelles T_0 de $\mathcal{E}_n$ engendrent un groupe isomorphe *holoédrique* de G, groupe que nous désignerons encore par la lettre G.

De la propriété C, il résulte que par tout point S d'une variété V_s il passe une géodésique et une seule normale à V_s et rencontrant une variété V'_s donnée infiniment voisine de V_s. On démontre facilement que la longueur de l'arc de géodésique compris entre V_s et V'_s est indépendante du point S choisi sur V_s, autrement dit que *les deux variétés sont partout à la même distance.*

De ce théorème résulte l'existence d'une métrique intrinsèque dans l'espace $\mathcal{E}_n$, la distance de deux points M et M' infiniment voisins étant définie par la distance dans E_r des deux variétés V_s et V'_s correspondantes. Les transformations de G laissent la métrique invariante.

3. Au lieu de regarder $\mathcal{E}_n$ comme un espace de Riemann proprement dit (sans torsion), on peut le douer d'une *connexion euclidienne* intrinsèque (avec courbure et torsion). Soient M et M' deux points infiniment voisins de $\mathcal{E}_n$ correspondant à deux variétés V_s et V'_s. Il existe dans E_r une translation et une seule T_0 amenant V_s en coïncidence avec V'_s de manière que

---

(1) Voir E. Cartan and J. A. Schouten, *On the Geometry of the Group-manifold of simple and semi-simple Groups* (*Proc. Akad. Amsterdam*, 29, 1926, p. 803-815); E. Cartan, *La Géométrie des groupes de transformations* (*J. Math.*, 6, 1927, p. 70).

chaque point de V_s se déplace normalement à V_s. Nous dirons alors que deux vecteurs issus de M et de M' sont *parallèles* s'ils résultent l'un de l'autre par la transformation ponctuelle correspondante T_0. Les transformations de G changent deux vecteurs infiniment voisins parallèles en deux autres vecteurs parallèles.

La connexion euclidienne définie dans $\mathcal{E}_n$ jouit de deux propriétés remarquables. En premier lieu *le transport parallèle*, résultant d'un déplacement particulier, *conserve la courbure et la torsion*; en second lieu on peut démontrer que *les géodésiques sont les extrémales de la distance*.

4. Les transformations de G sont des *déplacements* de l'espace à connexion euclidienne $\mathcal{E}_n$. La géométrie de groupe fondamental G sera équivalente à la géométrie de l'espace à connexion euclidienne $\mathcal{E}_n$ s'il n'existe, en dehors de G, aucun autre *déplacement*. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que le sous-groupe g jouisse de la propriété B.

A tout sous-groupe jouissant des propriétés A, B *et* C *est donc associée une forme riemannienne, à* ds^2 *défini ou indéfini, avec ou sans torsion, de la géométrie de groupe fondamental* G.

5. Plaçons-nous en particulier dans le cas d'un groupe G *simple* à paramètres *réels*, et excluons les ds^2 *indéfinis*. On peut démontrer

1° Que si le groupe G est *ouvert*, la géométrie de groupe fondamental G n'admet que des formes riemanniennes sans torsion (¹);

2° Que si le groupe G est *clos*, à tout sous-groupe g satisfaisant à B est associée une forme riemannienne, avec ou sans torsion; la courbure riemannienne de l'espace est toujours positive ou nulle.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre à plusieurs fonctions inconnues possédant l'intégrale de M. Hamburger*. Note (²) de M. **G. Pfeiffer**, transmise par M. Appell.

Un système de $n - q$ équations aux dérivées partielles du premier ordre de k fonctions inconnues, par rapport à n variables indépendantes, possé-

---

(¹) Ce sont celles qui ont fait l'objet de deux Notes récentes (*Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1036-1038 et 1628-1630). Les formes riemanniennes à ds^2 défini ont une grande importance pour l'Arithmétique et la théorie des fonctions. C'est ainsi que H. Poincaré (*Comptes rendus*, 98, 1884, p. 503-504) s'appuie sur l'existence d'un ds^2 défini attaché à une forme d'Hermite indéfinie pour montrer la possibilité d'une théorie générale des groupes hyperfuchsiens discontinus; ce ds^2 est celui de l'espace hermitien hyperbolique.

(²) Séance du 4 juillet 1927.

dant l'intégrale de M. Hamburger [1]

(1) $$\Phi(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_q, \varphi_{q+1}) = 0 \qquad (q+1 < n),$$

Φ étant une fonction arbitraire, φ_i des fonctions données, peut être amené à la forme

(2) $$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{M} + \sum_{\sigma\tau}^{kq} \mathrm{M}_\tau^\sigma \dfrac{\partial z_\sigma}{\partial x_\tau} + \sum_{\sigma}^{k} \mathrm{M}_{q+1}^\sigma \dfrac{\partial z_\sigma}{\partial x_{q+1}} + (\mathrm{H}) = 0, \\ \mathrm{N}_h + \sum_{\sigma\tau}^{kq} \mathrm{N}_{h\,\tau}^{\sigma} \dfrac{\partial z_\sigma}{\partial x_\tau} + \sum_{\sigma}^{k} \mathrm{N}_{h\,q+1}^{\sigma} \dfrac{\partial z_\sigma}{\partial x_h} + (\mathrm{H}) = 0 \\ (\mathrm{M} \not\equiv 0,\ \mathrm{M}'_{q+1} \not\equiv 0;\ h = q+2, q+3, \ldots, n); \end{array}\right.$$

les variables $z_1, z_n, \ldots, z_k$ sont des fonctions des variables indépendantes $x_1, x_2, \ldots, x_n$ [2].

Les coefficients $\mathrm{N}_{h\,q+1}^{\sigma}$ doivent être proportionnels aux coefficients M_{q+1}^σ; on peut les prendre égaux :

$$\mathrm{N}_{h\,q+1}^{\sigma} = \mathrm{M}_{q+1}^\sigma \qquad (\sigma = 1, 2, \ldots, k).$$

Outre cela, auront lieu les relations

(3) $$\mathrm{N}_h = \mathrm{M}\,\omega_h,$$

(4) $$\mathrm{N}_{h\,\tau}^{\sigma} = \mathrm{M}_\tau^\sigma \omega_h - \mathrm{M}_{q+1}^\sigma \omega_{h\tau} \qquad (\sigma = 1, 2, \ldots, k;\ \tau = 1, 2, \ldots, q),$$

où ω_h, $\omega_{h\tau}$ sont des fonctions de variables $z_1, \ldots, z_k, x_1, \ldots, x_n$.

Les conditions de M. Hamburger, exprimées par les équations (2) et les relations (3), (4), sont les seules restrictions algébriques imposées aux coefficients du système possédant l'intégrale (1). Nous les appellerons *les conditions généralisées* de M. Hamburger.

Il est intéressant de remarquer le théorème suivant :

Notons les équations (2), satisfaisant les conditions de M. Hamburger, par

$$\mathrm{U} = 0, \qquad \mathrm{V}_h = 0.$$

---

(1) *Journ. de Crelle*, **100**, 1887, p. 390-404.

(2) Sous l'équation

$$\mathrm{Q} + \sum_{\sigma\tau}^{kn} \mathrm{Q}_\tau^\sigma \frac{\partial z_\sigma}{\partial x_\tau} + (\mathrm{H}) = 0,$$

nous entendons une équation linéaire en jacobiens, dont les coefficients satisfont aux conditions de M. Hamburger.

La demande que l'équation

$$U + \lambda V^h = 0 \qquad (\lambda = \text{fonction arbitraire}),$$

satisfasse aux conditions de M. Hamburger, est équivalente aux relations (3), (4).

L'intégration du système (2), dont les coefficients satisfont aux conditions généralisées de M. Hamburger, est équivalente à l'intégration du système d'équations linéaires aux dérivées partielles du premier ordre avec une fonction inconnue

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} M\dfrac{\partial f}{\partial z_j} - M_1^j \dfrac{\partial f}{\partial x_1} - M_{\ j}\dfrac{\partial f}{\partial x_2} - \ldots - M_q^j \dfrac{\partial f}{\partial x_q} - M_{q+1}^j \dfrac{\partial f}{\partial x_{q+1}} = 0 \\ \qquad\qquad (j = 1, 2, \ldots k), \\ \dfrac{\partial f}{\partial x_h} + \omega_{h1}\dfrac{\partial f}{\partial x_1} - \omega_{h2}\dfrac{\partial f}{\partial x_2} - \ldots - \omega_{hq}\dfrac{\partial f}{\partial x_q} - \omega_h \dfrac{\partial f}{\partial x_{q+1}} = 0 \\ \qquad\qquad (h = q+2, q+3, \ldots, n). \end{array}\right.$$

Les conditions, que le système (5) soit complet, constituent les restrictions différentielles qu'impose aux coefficients du système (2) l'existence de l'intégrale (1).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la comparaison des deux fonctions* $\sum a_n z^n$ *et* $\sum \frac{z^n}{a_n}$. Note de M. **Soula**, transmise par M. Hadamard.

J'ai déjà indiqué que l'on peut, dans certains cas, obtenir les points singuliers de la deuxième fonction quand on connaît ceux de la première. Je supposais que $f(z) = \sum a_n z^n$ n'avait, sur son cercle de convergence, qu'un ou deux points singuliers et que ces points étaient d'espèce particuticulière. Je vais donner des théorèmes d'un genre différent sur le même sujet :

1. Si les a_n sont réels, si $\sqrt[n]{|a_n|}$ tend vers 1, si les fonctions $f(z) = \sum a_n z^n$ et $f_1(z) = \sum \frac{z^n}{a_n}$ sont holomorphes sur des arcs du cercle de convergence, si l'un au moins de ces arcs a pour milieu le point -1, si la somme de ces arcs est supérieure à 2π, on peut affirmer que les deux fonctions n'ont l'une et l'autre que le point singulier 1 sur le cercle de convergence.

En particulier :

2. Avec les mêmes hypothèses sur les a_n, si $f(z)$ n'a que le point singulier 1 sur le cercle de convergence, de deux choses l'une : ou $f_1(z)$ admet le cercle comme coupure, ou $f_1(z)$ n'a que le point singulier 1 sur le cercle. Dans ce dernier cas, les coefficients a_n ont le même signe dès que n est assez grand et le rapport $\frac{a_{n+1}}{a_n}$ tend vers 1 ; les points singuliers de f et de f_1 voisins de 1 sont intérieurs à un angle dont le sommet est le point 1, dont la bissectrice est l'axe réel, dont l'ouverture est inférieure à π.

3. Si $\sqrt[n]{|a_n|}$ tend vers 1, si $f(z)$ et $f_1(z)$ sont respectivement holomorphes sur les arcs du cercle de convergence définis par

$$|\text{argument } z| \geqq \Omega, \qquad |\text{argument } z| \geqq \Omega_1,$$

si $\Omega + \Omega_1 < \frac{\pi}{2}$, les fonctions f et f_1 n'ont que le point singulier 1 sur le cercle de convergence.

4. Si $\sqrt[n]{|a_n|}$ tend vers 1, si les a_n sont réels, si $f(z)$ et $f_1(z)$ n'ont l'une et l'autre qu'un nombre fini de points singuliers sur le cercle de convergence, ces points sont les sommets d'un polygone régulier.

5. Si $\sqrt[n]{|a_n|}$ tend vers 1, si $f(z)$ et $f_1(z)$ n'ont l'une et l'autre qu'un nombre fini de points singuliers sur le cercle de convergence, les deux fonctions $\sum |a_n| z^n$ et $\sum \frac{z^n}{|a_n|}$ ont la même propriété.

Pour démontrer le théorème 1, j'étudie la fonction $G(u)$ définie par M. Carlson et telle que $G(n) = a_n$; je montre qu'elle n'a pas une infinité de racines dans un angle qui contient à son intérieur l'axe réel. J'établis ensuite que sa croissance est, dans cet angle, comparable à celle de $e^{\varepsilon |u|}$.

Le théorème 3 est une conséquence immédiate de 1.

Les théorèmes 4 et 5 se déduisent des précédents par une méthode due à M. Carlson et qui permet de transformer les fonctions de manière à placer un nombre fini de points singuliers au voisinage du point 1.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations de l'éclipse partielle de Soleil du 29 juin 1927 faites à l'Observatoire de Strasbourg.* Note [1] de M. **Ernest Esclangon.**

L'éclipse de Soleil du 29 juin 1927 a pu être observée à l'Observatoire de Strasbourg dans des conditions particulièrement favorables. Abondam-

---

[1] Séance du 4 juillet 1927.

ment lavé par la pluie des jours précédents, le ciel, qui s'est brusquement dégagé de tout nuage à partir de 4^h (T. M. G.) le 29 juin, s'est montré d'une limpidité parfaite.

Le phénomène a été suivi à l'équatorial de 50^{cm} par M. Danjon; à l'équatorial de 16^{cm} par MM. Esclangon et Rougier.

Les observations étaient faites par projection. Les heures des contacts ont été obtenues de deux manières différentes : 1° par appréciation directe; 2° par des mesures nombreuses de cordes aux époques voisines des contacts.

Voici les résultats obtenus :

Méthode.	Heures du contact (T.M.G.).	Observateurs.
Premier contact.		
	h m s	
Par observation directe..................	4.19. 0	Esclangon
Par la mesure de 11 cordes entre $4^h19^m25^s$ et $4^h24^m36^s$........................	4.19. 0	Esclangon et Rougier
Par la mesure de 18 cordes entre $4^h19^m11^s$ et $4^h22^m48^s$........................	4.18.55,5	Danjon
Deuxième contact.		
Par observation directe..................	6.12.27	Esclangon
Par observation directe..................	6.12.27	Rougier
Par la mesure de 11 cordes entre $6^h6^m50^s$ et $6^h11^m40^s$........................	6.12.29,0	Esclangon et Rougier
Par la mesure de 18 cordes entre $6^h8^m30^s$ et 6^h12^m23........................	6.12.29,3	Danjon

Les mesures de cordes faites par MM. Esclangon et Rougier ont été obtenues par mesures micrométriques. Celles faites par M. Danjon ont été obtenues en mesurant directement sur l'écran de projection, solidaire de la lunette, la longueur des cordes, au moyen d'un papier millimétré.

La moyenne des heures observées pour le premier contact serait $4^h18^m58^s,5$; pour le second contact elle est $6^h12^m28^s,1$.

Il est à remarquer que si les heures des contacts obtenues par mesures de cordes conduisent, par multiplication des mesures, à une précision plus grande que celle qui s'attache à l'observation directe des contacts (observations toujours isolées), elles peuvent comporter par contre des erreurs systématiques. L'observation directe d'un contact est en effet indépendante des phénomènes de diffraction. Dès que le disque du Soleil cesse d'être cir-

culaire dans le ciel, son image au foyer d'une lunette quelconque cesse de l'être également. Au contraire, la forme plus ou moins arrondie des pointes du croissant, par conséquent la longueur de la corde qui les joint, est sous la dépendance de ces phénomènes et peut donner lieu à erreur systématique et différente suivant les instruments employés.

Les chiffres obtenus pour les heures des contacts sont en bonne concordance avec ceux déduits du calcul. Ils paraîtraient seulement en retard d'environ deux secondes.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observation de l'éclipse de Soleil du 29 juin 1927, à Bourges.* Note de M. **Th. Moreux**, présentée par M. Bigourdan.

L'observation de l'éclipse du Soleil du 29 juin 1927, qui était partielle à Bourges, a été favorisée par de très bonnes conditions de visibilité qui ont permis d'obtenir les heures des contacts. Celles-ci avaient été déterminées au préalable par M. Georges Durand, second astronome adjoint, à l'aide des données de la *Connaissance des Temps*, pour la position de l'équatorial de l'observatoire (longitude, $0°3'57''$ Est de Paris; latitude N, $47°4'23''$; Altitude, 153^m).

Le premier contact n'a pu être déterminé qu'à *une* seconde près, en raison du bouillonnement des images, mais au dernier contact, le Soleil étant alors assez élevé au-dessus de l'horizon, a fourni de très bonnes images et a permis un chronométrage parfait.

Voici les heures calculées et observées (T. M. G.) :

	Heures calculées.	Heures observées.
Premier contact.........	$4^h\ 18^m\ 40^s$	$4^h\ 18^m\ 43^s \pm 1$
Deuxième contact........	$6^h\ 9^m\ 58^s$	$6^h\ 9^m\ 51^s$

On remarquera que la différence pour le premier contact atteint à peine 3 secondes ; l'écart de 7 secondes, en sens contraire, pour le dernier contact, est encore insignifiant et c'est la première fois que, grâce aux éléments fournis par le *Bureau des Longitudes*, je suis arrivé à une aussi grande approximation.

Le 29 juin, le disque solaire présentait 3 groupes de taches dont le plus important occupait la position : 357° en longitude et — 8° en latitude. J'ai suivi la plus belle tache de ce groupe au moment où le bord dentelé de la Lune atteignit la pénombre et le noyau de la tache, avec un grossissement

de 200, mais je n'ai noté aucun phénomène rappelant le *ligament sombre* signalé autrefois par quelques observateurs.

Plusieurs minutes avant la phase maximum (0,877 à Bourges) alors que le ciel et le paysage prenaient une teinte plombée caractéristique, les oiseaux cessèrent leurs chants et le vent s'éleva ; au plus fort de l'éclipse, la température a baissé de 1°,6 ; la pression barométrique, par contre, est restée stationnaire ainsi que l'état hygrométrique.

J'ai opéré le chronométrage des contacts avec l'aide de M. Louis Prat et de M. Albert Bonvilain, météorologiste-adjoint qui avait vérifié la marche des chronomètres au cours de l'éclipse, grâce aux signaux horaires spéciaux envoyés par la Tour Eiffel.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Limite d'application de la théorie du potentiel-vecteur.* Note de M. **Raoul Ferrier**, transmise par M. P. Painlevé [1].

I. On sait que la théorie du potentiel-vecteur joue, à l'heure actuelle, un rôle important dans le développement de la Relativité. Les trois composantes du potentiel-vecteur et la valeur du potentiel scalaire forment, en effet, un système de quatre nombres qui représente, en langage tensoriel, le *quadrivecteur potentiel.* Or il convient de ne pas perdre de vue que la théorie du potentiel-vecteur n'a de signification physique que sous certaines conditions.

Plaçons-nous en effet dans le cas particulier du vide, dépourvu de matière et d'électricité libre. La force électrique $\mathcal{E}$ est donnée par :

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial t}, \qquad \mathcal{M} = \int \frac{i}{r}\, d\tau, \qquad i = \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}.$$

Le vecteur magnétique $\mathcal{H}$ et le *scalaire ampérien* $\mathcal{A}$ sont reliés au potentiel-vecteur $\mathcal{M}$ par

$$\mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathcal{M}, \qquad \mathcal{A} = \operatorname{div} \mathcal{M}.$$

Les équations aux dérivées partielles, qui définissent le développement de la perturbation sont

$$\operatorname{rot} \mathcal{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}, \qquad \operatorname{div} \mathcal{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t},$$

$$\operatorname{rot} \mathcal{H} + \operatorname{grad} \mathcal{A} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}, \qquad \operatorname{div} \mathcal{H} = 0.$$

---

(1) Séance du 31 mai 1926.

Il est aisé de voir que ce système se dédouble, si le champ $\mathcal{E}$ est régulier. On peut le décomposer alors selon la méthode de Vaschy, en un champ sans divergence $\mathcal{E}_1$, et un champ sans tourbillon $\mathcal{E}_2$. Le premier système s'écrit

$$\operatorname{rot} \mathcal{E}_1 = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}, \qquad \operatorname{div} \mathcal{E}_1 = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathcal{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial t}, \qquad \operatorname{div} \mathcal{H} = 0.$$

et le second système

$$\operatorname{rot} \mathcal{E}_2 = 0, \qquad \operatorname{grad} \mathcal{A} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div} \mathcal{E}_2 + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} = 0.$$

Le premier système correspond à une propagation par ondes *transversales* avec la vitesse c; le second à une propagation par ondes *longitudinales*, avec la même vitesse. Cette dernière solution est manifestement une solution parasite, inconciliable avec les propriétés connues des ondes électriques.

Il n'en est pas moins vrai que le second système est transformé en lui-même, tout comme le premier, par la substitution de Lorentz, conjointement avec la transformation

$$X'_2 = \frac{1}{\lambda}\left(X_2 - \frac{v}{c}\mathcal{A}\right), \qquad Y'_2 = Y_2, \qquad Z'_2 = Z_2, \qquad \mathcal{A}' = \frac{1}{\lambda}\left(\mathcal{A} - \frac{v}{c}X_2\right),$$

ce qui montre que le quadrivecteur $(X_2 Y_2 Z_2 - \mathcal{A})$ est *covariant*. Les équations du système expriment que son rotationnel est nul, et que la divergence du quadrivecteur associé est nulle. Il y aurait lieu, semble-t-il, d'examiner si cette solution parasite ne possède pas quelque corrélation avec certaines expressions tensorielles non identifiées dans la théorie de M. Eddington.

II. Quoi qu'il en soit, le cadre de la théorie du potentiel-vecteur apparaît comme trop large, ou, plus exactement, mal adapté, car il existe précisément une catégorie de phénomènes électriques (quanta) qu'il est impossible d'y faire rentrer. Or j'ai remarqué qu'il suffisait, dans le cas des perturbations de l'éther étudiées plus haut, de remplacer, dans les formules, le potentiel-vecteur élémentaire $\frac{i}{r}\,d\tau$ par sa composante radiale, pour faire disparaître la difficulté. Le *radio-vecteur* que l'on considère alors a pour composante, selon Ox,

$$\mathcal{R}_x = \int \frac{(x-a)i_x + (y-b)i_y + (z-c)i_z}{r^3}(x-a)\,d\tau.$$

Le système d'équations aux dérivées partielles se dédouble comme précédemment ; le premier système n'est pas changé, mais le deuxième est constitué par les équations *pré-quantiques* [1], étudiées dans une Note antérieure.

PHYSIQUE. — *Sur la loi de la viscosité de M. H. Le Chatelier.* Note de M. **P. Lasareff**, présentée par M. H. Le Chatelier.

La formule de M. Le Chatelier [2] exprimant la viscosité du verre η en fonction de la température t s'écrit comme suit

$$(1)\qquad \log\log\frac{\eta}{\eta_0} = N - Mt, \qquad \text{ou} \qquad \log\eta = \log\eta_0 + 10^{N-Mt}, \qquad \text{ou} \qquad \eta = \eta_0\, 10^{10^{N-Mt}}$$

η_0, M et N sont des constantes.

M. Le Chatelier montre que les données des travaux de Washburn, Shelton et English sont en parfait accord avec la formule (1).

I. Nous voulons d'abord montrer que les données de la viscosité du verre de M. Stott [3] sont également en concordance avec la formule de M. Le Chatelier.

Comme exemple je donne un Tableau correspondant à la figure 8 de M. Stott.

Tableau I.

t	526.	575.	625.	675.	746.	900.	1120.	1312.	1390.
$(\log\eta)_{obs.}$	11,54	10,16	8,65	7,51	6,28	4,29	2,85	1,96	1,80
$(\log\eta)_{calc.}$	11,52	10,06	8,77	7,69	6,37	4,37	2,75	2,01	1,81

$(\log\eta)_{obs.}$ est calculé d'après les données de M. Stott.

$(\log\eta)_{calc.} = 1,1 - 11,3\, e^{-0,0031(t-500)}$.

La même coïncidence est obtenue pour les données empruntées aux autres figures de Stott (*fig.* 7, 11, 12, 13, 15, 16).

Les constantes η_0, M et N sont différentes pour les différents échantillons du verre.

[1] *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 963 ; *Rev. gén. Élect.*, **19**, 24 avril 1926, p. 649.

[2] H. Le Chatelier, *Annales de Physique*, 10e série, **3**, 1925, p. 5.

[3] Vaughan H. Stott, *Journal of the Society of Glass Technology*, **9**, 1925, p. 207.

II. Pour la viscosité des liquides visqueux nous avons également une coïncidence parfaite entre la formule (1) et l'expérience, comme le montrent les calculs de M. Deriaguine, basés sur les données de Thorpe et Rotgen [1] (voir Tableau II).

Tableau II. — *Alcool amylique.*

t	0.	20.	40.	60.	80.	100.	120.	130.
$\eta_{obs.} \times 10^6$	87624	43907	24342	14510	9270	6304	4535	3930
$\eta_{cal.} \times 10^6$	87458	44000	24279	14511	9294	6321	4526	3897

$$\eta_{cal.} = \eta_0 \, 10^{10^{N-Mt}},$$

$$\eta_0 = 0,00052723; \quad N = 0,34631; \quad M = 0,063134.$$

Nous trouvons la même concordance pour les autres liquides (Helles Maschinenöl et Ricinusöl d'après Landolt Bernstein, 1, p. 168 et 134).

III. Les expériences nombreuses faites dans mon laboratoire par MM. Deriaguine et Khananov avec la méthode de la sphère tombant ont démontré que la formule de M. Le Chatelier est également applicable à la viscosité de la mélasse et à celle de la solution du sucre dans la glycérine. Les erreurs maxima de l'expérience ne dépassent pas 4 pour 100. L'erreur moyenne varie de 1,21 à 1,51 pour 100.

Nous donnons un exemple de ces relations dans le Tableau.

Tableau III. — *Solution du sucre dans la glycérine.*

t	14,02.	19,30.	26,55.	34,50.	50,4.	59,63.	70,04.
$\eta_{obs.}$	460	249	114	50	12,6	6,26	3,06
$\eta_{cal.}$	465	250	113	51	12,6	6,21	3,05

$$\eta_{cal.} = \eta_0 \, 10^{10^{N-Mt}},$$

$$\eta_0 = 0,01; \quad N = 0,7377; \quad M = 0,00489.$$

---

(1) Voir Landolt-Bernstein, *Physik. Tabellen*, 1, 5 Aufl. 1923, p. 151.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur les mélanges binaires de liquides volatils. Cas où les deux composants forment une combinaison.* Note [1] de M. **Félix Michaud**, présentée par M. Jean Perrin.

I. J'ai présenté une extension de la théorie thermodynamique des mélanges binaires au cas où l'un des composants est partiellement associé [2]. On peut aborder, de façon analogue, le cas où les deux composants ont des densités de vapeur normales et forment entre eux une combinaison.

Soient encore P_1 et P_2 les pressions de vapeur partielles des deux composantes, P_3 la pression de vapeur partielle de la combinaison. D'après la loi du mélange des vapeurs, la pression totale P de la phase gazeuse est égale à la somme des trois pressions partielles.

Désignons d'autre part par μ_1 la masse moléculaire du composant 1, par μ_2 la masse moléculaire du composant 2 et par $\mu_3 = \alpha\mu_1 + \beta\mu_2$ la masse moléculaire de la combinaison. Soient enfin M_1, M_2 et M_3 les masses de chacune des trois vapeurs dans la phase gazeuse.

La loi des gaz parfaits donne les équations

$$\frac{\mu_1 P_1}{M_1} = \frac{\mu_2 P_2}{M_2} = \frac{\mu_3 P_3}{M_3}.$$

L'analyse des distillats permet en outre d'obtenir la concentration moléculaire apparente y de la vapeur mixte, calculée en supposant qu'il n'y a pas combinaison.

$$y = \frac{\dfrac{M_2}{\mu_2} + \beta\dfrac{M_3}{\mu_3}}{\dfrac{M_1}{\mu_1} + \dfrac{M_2}{\mu_2} + (\alpha + \beta)\dfrac{M_3}{\mu_3}} = \frac{P + \beta P_3}{P + (\alpha + \beta - 1) P_3}.$$

La thermodynamique donne enfin d'une part la formule de Duhem-Margules

$$(1 - x)\frac{dP_1}{P_1} + x\frac{dP_2}{P_2} = 0,$$

où x est la concentration moléculaire apparente de la phase liquide, calculée en supposant toutes les molécules libres et, d'autre part, l'équation

---

(1) Séance du 4 juillet 1927.

(2) *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1643.

différentielle d'action de masse

$$\frac{dP_3}{P_3} = \alpha \frac{dP_1}{P_1} + \beta \frac{dP_2}{P_2}.$$

De l'ensemble des relations précédentes on déduit

$$|P + (\alpha + \beta - 1) P_3|^2 \frac{dy}{dP}(y - x) = |P + (\alpha + \beta - 1) P_3| y(1 - y)$$

$$- P_3 [|(\alpha + \beta - 1) y - \beta| |\beta(1 - x) - \alpha x| + \beta(1 - x)];$$

$$P_1 = (1 - y) |P + (\alpha + \beta - 1) P_3| - \alpha P_3; \qquad P_2 = y |P + (\alpha + \beta - 1) P_3| - \beta P_3.$$

2. La discussion de ce système de formules montre que P_3 passe par un maximum quand $x = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$. Ainsi donc, lorsque la composition de la phase liquide est la même que celle de la combinaison, la pression de vapeur partielle de la combinaison passe par un maximum, et cela bien que la composition de la vapeur mixte soit alors, en général, très différente.

3. J'ai appliqué la théorie précédente aux mélanges d'oxyde d'éthyle et de chloroforme. Ces deux corps ont des densités de vapeur normales. Ils se combinent molécule à molécule. On constate en effet que le mélange des deux liquides provoque un dégagement de chaleur qui passe par un maximum pour $x = 0,5$ (Gutherie, Guglielmo, Haywood, Ryland, Kohnstamm und van Dalfsen, Dolezalek). Il faut donc faire $\alpha = \beta = 1$ dans les équations précédentes.

L'isotherme de pression de vapeur a été construite à 13°,60 au moyen du tensimètre décrit dans un précédent Mémoire [1]. L'analyse des distillats a été faite en comparant leur densité à celles de mélanges connus. Voici les résultats obtenus. Les pressions sont exprimées en centimètres de mercure à zéro degré. Le composant 1 est l'oxyde d'éthyle.

x.	y.	P.	P_1.	P_2.	P_3.	$\frac{P_1 P_2}{P_3}$.
0,42	0,2	18,7	14,71	2,73	1,26	31,9
0,5	0,277	16,2	11,35	3,55	1,3	31
0,61	0,4	13,8	7,8	4,8	1,2	31,2

4. Il était intéressant de rechercher si la formation de la combinaison est ou non facilitée par la présence d'un corps de fond non volatil. D'après le *théorème des corps solides en excès*, la loi de Duhem-Margules s'applique encore, à condition de désigner par x la composition moléculaire de la phase

(1) *Ann. de Phys.*, 9e série, 6, 1916, p. 223; *Journ. de Phys.*, 6e série, 4, 1924, p. 548.

liquide, abstraction faite des molécules du corps de fond. Les calculs et les mesures sont alors absolument analogues à ceux indiqués précédemment. Des mélanges saturés d'acide picrique à 12°,75 ont donné

x.	y.	P.	P_1.	P_2.	P_3.	$\frac{P_1 P_2}{P_3}$
0,413	0,175	18	14,7	2,5	0,76	49
0,5	0,267	15,5	10	3,9	0,8	

Avec des mélanges saturés d'acétanilide, toujours à peu près à la même température, la constante de la loi d'action de masse est également plus grande que pour les mélanges purs.

Cette action du corps de fond est à rapprocher de leur tendance très nette à rendre plus rectilignes les courbes de pression de vapeur ([1]).

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet Volta.* Note de M. EMMANUEL DUBOIS, présentée par M. A. Cotton.

Dans une Note précédente ([2]) j'ai signalé des variations importantes de l'effet Volta : une électrode métallique, qui a été portée à haute température dans le vide, puis qu'on a laissée refroidir, est devenue électronégative par rapport à son état initial.

Dans le cas d'un chauffage à température moins élevée (à 500° par exemple), certains métaux se comportent différemment : l'argent, l'or, le cuivre et le platine deviennent alors légèrement électropositifs par rapport à leur état initial, et c'est seulement lorsqu'ils ont été portés à température plus élevée (à 1000° par exemple) qu'ils deviennent électronégatifs, les mesures étant effectuées chaque fois après refroidissement de l'électrode chauffée.

Le zinc, l'aluminium, le nickel et le fer ne montrent pas cette complication : ils deviennent de plus en plus électronégatifs à mesure que s'élève la température à laquelle ils ont été portés.

Le résultat final du chauffage est toujours le même : *un métal est devenu électronégatif par rapport à son état initial, s'il a été chauffé à température suffisamment élevée.*

Il est naturel d'attribuer ces variations de l'effet Volta à la disparition,

---

([1]) *Ann. de Phys.*, 9e série, 6, 1916, p. 331.

([2]) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1424.

sous l'action du chauffage, de certaines impuretés contenues dans les métaux : gaz occlus, sels métalliques, etc.

Nous recherchons donc systématiquement parmi ces diverses impuretés celles susceptibles de produire ces variations de l'effet Volta, variations si considérables, que l'on peut de nouveau mettre en doute *l'existence de l'effet Volta pour les métaux purs*. Un tel travail est fort long. Voici les premiers résultats auxquels nous sommes parvenus :

1° Si l'on chauffe un métal dans l'air, on constate, après refroidissement, qu'il est devenu électronégatif par rapport à son état initial, et ceci, quel que soit le métal chauffé ; son oxydabilité plus ou moins grande ne semble pas intervenir ;

2° Si l'on distille dans le vide un chlorure alcalin sur un métal, préalablement rendu électronégatif par chauffage dans le vide, le métal devient fortement électropositif.

Ainsi, on avait obtenu avec le couple cuivre-fer les résultats suivants :

	$\frac{Cu}{Fe}$ Volts.
Électrodes neuves...............................	+0,20
Après chauffage de l'électrode de fer dans le vide......	−0,60
Après distillation de KCl sur l'électrode de fer........	+1,00
Quinze heures après..................................	+0,88

Ici encore il se produisait une variation de l'effet Volta avec le temps : il variait d'abord très vite à partir de + 1,00 volt ; puis plus lentement et tendait vers + 0,88 volt. L'électrode recouverte de KCl reste donc en permanence beaucoup plus électropositive que l'électrode neuve.

Les impuretés salines, qui se trouvent normalement à la surface d'un métal et probablement aussi dans la masse même du métal, peuvent donc prendre une part importante des variations observées après un chauffage de ce métal ; elles peuvent modifier considérablement les résultats des mesures de l'effet Volta.

MAGNÉTISME. — *Étude magnétique du tétroxyde et du trioxyde de vanadium, mesure du moment atomique du vanadium tétra- et trivalent.* Note (¹) de M. **Nicolas Perrakis**, transmise par M. Pierre Weiss.

Récemment (²), l'étude des composés

$$V^2O^2Cl^4 + 5H^2O \quad \text{et} \quad VOSO^4 + 3\tfrac{1}{2}H^2O$$

(¹) Séance du 27 juin 1927.

(²) Nicolas Perrakis, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1430.

m'a permis de fixer deux valeurs du moment de l'ion V^{IV}, l'une de 8 et l'autre de 9 magnétons.

Dans cette Note j'exposerai quelques résultats relatifs à l'étude magnétique de deux oxydes du vanadium, le tétroxyde et le trioxyde [1].

Une particularité commune à ces deux composés est celle-ci : les droites représentatives de $\frac{1}{\chi} = f(T)$ coupent l'axe des températures du côté négatif à des endroits très éloignés du zéro absolu, mettant ainsi en évidence des points de Curie négatifs de plusieurs centaines de degrés.

I. V^2O^4. — Lorsque l'on étudie la variation du coefficient d'aimantation du tétroxyde de vanadium en fonction de la température (l'intervalle de température exploré s'étend de $-79°$ à $+163°$C.), celui-ci décroît de $-79°$ à $+52°$, puis il croît rapidement et à partir de 60° il commence à décroître à nouveau.

La courbe AB de la figure ci-contre traduit la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T. A la droite A, répondant à l'équation $\chi_A(T + 398,4) = 0,322$, correspond un moment de 7,98 magnétons; quant au moment correspondant à la droite B, représentée par l'équation $\chi_A(T + 1,108) = 0,992$, il est de 14,00 magnétons.

Or, tandis que le moment de 8 magnétons est un des moments caractéristiques de l'ion V^{IV} (*loc. cit.*), il n'en est pas de même de celui de 14. Tout au contraire, ce dernier serait le moment dominant de l'ion V''' d'après la courbe de Cabrera [2].

On aurait pu attribuer ce changement de moment à une dissociation du tétroxyde en trioxyde. Je me suis assuré que la substance n'est pas altérée. Il reste donc à chercher comment une configuration électronique équivalente à celle caractérisant l'ion V''' vient se substituer, à haute température, à celle de l'ion V^{IV}.

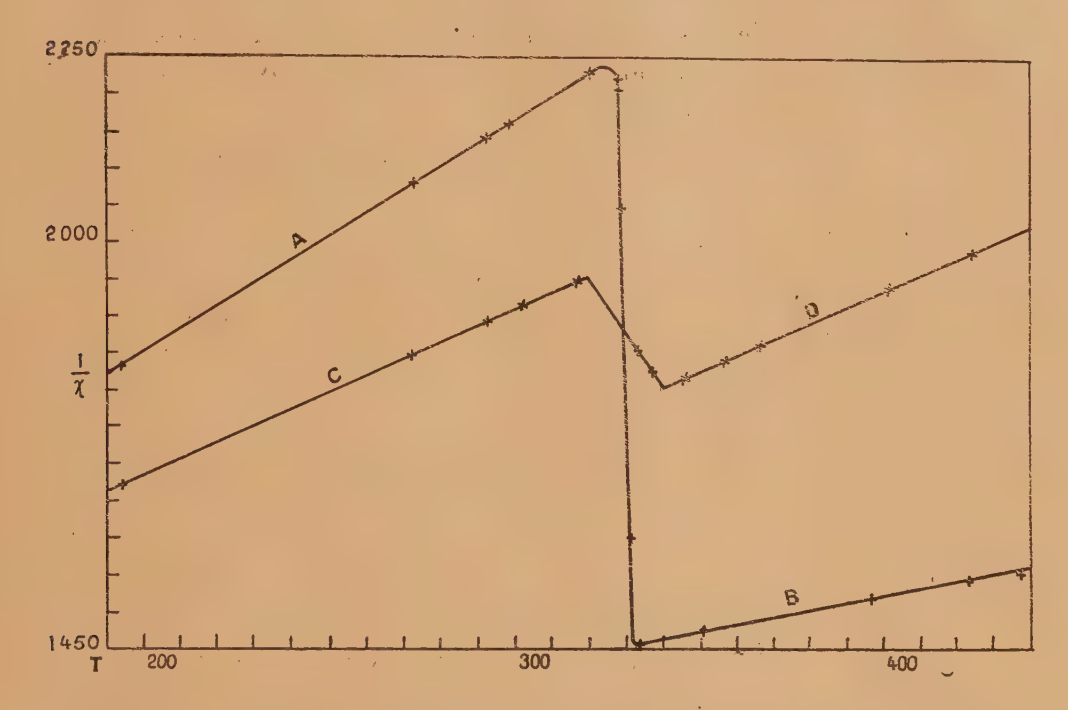
II. V^2O^3. — La courbe CD traduit les résultats de cette étude. Dans

---

(1) L'état de ces deux oxydes, et surtout du trioxyde, doivent être fixés par un chauffage prolongé à des températures inférieures à leurs températures d'oxydation.

(2) En effet l'ordonnée de cette courbe — que Cabrera a tracée en portant en abscisses les nombres d'électrons de l'ion et en ordonnées les moments atomiques exprimés en magnétons — correspondant au nombre d'électrons de l'ion V''' est égale à 14 magnétons. Ce moment, situé entre ceux des ions V^{IV} et Cr''', était prévu par le tracé de la courbe mais il n'avait pas encore été déterminé expérimentalement.

ce cas aussi le coefficient d'aimantation diminue d'une façon régulière de — 79° à + 47°, puis il croît assez rapidement pour décroître à nouveau,



à partir de 67°. Mais ici l'augmentation brusque du coefficient d'aimantation ne donne pas lieu à un changement de moment, mais simplement à un déplacement du point de Curie. En effet, les droites C et D, dont les équations respectives sont $\chi_A(T + 483,9) = 0,457$ et $\chi_A(T + 577,3) = 0,460$, conduisent aux valeurs 9,50 et 9,53 magnétons, soit pratiquement à la même valeur de 9,5 magnétons.

Cette valeur du moment atomique de l'ion V''' est d'un demi-magnéton supérieure à celle que j'ai trouvée en étudiant le sulfate de vanadyle (*loc. cit.*).

III. En résumé, tandis que le vanadium à l'état de V^2O^4 possède dans deux intervalles de température bien déterminés deux moments différents, l'un de 8 et l'autre de 14 magnétons, à l'état de V^2O^3 il possède un moment de 9,5 magnétons très voisin du moment dominant de l'ion V^{IV} (9 magnétons).

ÉLECTRICITÉ ET OPTIQUE. — *Quelques observations faites sur le quartz piézo-électrique en résonance*. Note de M. **Edgar-Pierre Tawil**, présentée par M. G. Ferrié.

J'ai présenté l'année dernière (1) une Note sur les variations des propriétés optiques qu'éprouve le quartz quand il vibre piézo-électriquement.

J'ai déjà dit que chaque fois que le circuit oscillant qui excitait le quartz passait sur des fréquences correspondant aux fréquences fondamentales ou aux harmoniques du cristal, on notait une apparition de lumière et de figures géométriques.

Je tiens à ajouter que ces figures, qui varient avec les différentes fréquences de résonance, permettent, une fois qu'elles ont été cataloguées, de définir par un simple coup d'œil sur la lame, la fréquence du circuit qui l'excite à ce moment. De plus la netteté des images, qui augmente à mesure que la fréquence du circuit oscillant s'approche d'une des fréquences du quartz, donne le moyen, lorsque cette netteté est maxima, de définir avec une extrême précision le moment où la résonance est atteinte.

Voici maintenant les nouveaux phénomènes que j'ai observés.

Un cristal de quartz taillé piézo-électriquement est disposé entre des armatures reliées à un circuit oscillant. J'ai pu constater que lorsque le cristal vibrait un souffle très puissant pour la fondamentale et les premiers harmoniques, se dégageait sur une ou plusieurs faces du cristal, celles-ci pouvant être parallèles ou normales à l'axe optique. L'étude a porté sur des cristaux taillés de diverses façons : lames minces ou épaisses, cubes, disques, cylindres, etc. Ce souffle, capable de repousser des corps légers (papiers, poudre de liège, etc.) et même d'éteindre la flamme d'un arc électrique, n'émane pas d'une façon régulière de toute la surface du quartz. On observe des points privilégiés, et ce souffle, mis en évidence à l'aide de moyens appropriés, ne se propage pas non plus nécessairement dans une direction normale à la surface du cristal. Il est difficile de se procurer du quartz parfaitement homogène, aussi la diversité des résultats obtenus avec des cristaux quelconques complique-t-elle l'étude des phénomènes. Néanmoins on peut affirmer que ce souffle résulte d'une pression de radiation due à l'ultra-son. Il m'a été facile d'en établir la preuve. A cet effet, j'ai

(1) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 1099.

disposé en regard d'une des faces du cristal émettant le souffle, un écran constitué par un corps quelconque, formant réflecteur. En projetant de la poudre de lycopode entre l'écran et le quartz il se forme sur la platine supportant l'ensemble des raies très nettes et très régulières. La distance entre deux raies consécutives est fonction de la fréquence à laquelle vibre le cristal et de la vitesse de propagation du son dans l'air. Cette expérience, quoique établie dans des conditions et un milieu différents, est à rapprocher de celle faite par M. Langevin avec l'appareil de sondage sous-marin.

En déplaçant l'écran, soit en faisant varier son incidence, soit en l'approchant ou en l'éloignant, les raies se déplacent aussi. En rapprochant suffisamment l'écran et en projetant une poudre légère certains grains n'atteignent pas la platine mais se tiennent en suspension dans des zones bien délimitées. Une perturbation étrangère déplace ces grains qui gagnent une zone voisine horizontale ou verticale. Je signale ici la possibilité de définir directement, et d'une façon très simple, la fréquence à laquelle vibre un cristal de quartz en mesurant la distance qui sépare deux raies ou nœuds de vibrations.

L'expérience m'a permis de constater qu'en approchant ou éloignant l'écran, on arrivait pour certaines positions se retrouvant à chaque demi-longueur d'onde dans l'air à amortir ou par contre à intensifier très fortement les vibrations du quartz par suite de la réflexion des ondes ultra-sonores.

Cela était à prévoir, mais cette remarque ne manque pas d'intérêt, car elle permet de se mettre en garde contre l'influence perturbatrice que peuvent avoir des corps (armatures, supports, etc.) placés sans discernement au voisinage d'un quartz en vibration.

Si l'on saupoudre une face horizontale d'un quartz en vibration (que cette face soit normale ou parallèle à l'axe optique) d'une poudre légère, on voit celle-ci s'animer de mouvements les plus divers. Parfois elle est projetée violemment en l'air, parfois elle chemine sur la surface du cristal, d'une façon régulière, la poudre partant de certaines zones calmes (nœuds de vibrations) pour gagner sous la forme d'un courant des points déterminés. On obtient souvent des figures géométriques. Ces figures sont comparables à celles que j'ai déjà observées en lumière polarisée sur des harmoniques simples. Parfois aussi ces mouvements sont tourbillonnaires, circulaires ou elliptiques. Les frottements ou martelage de la poudre sur le cristal sont violents. Il arrive, si la poudre est métallique, que la surface

du cristal soit métallisée. Cette métallisation par sa nature et son adhérence est comparable à celle produite par projection cathodique.

C'est un fait constant, qu'un cristal placé dans une position quelconque entre des armatures tend à se déplacer soit pour s'engager plus avant dans les armatures, soit au contraire pour en sortir. Un cylindre de quartz monté entre deux pointes situées suivant l'axe du cylindre lequel est parallèle à l'axe optique et pouvant tourner librement entre deux armatures fixes tourne sur lui-même quand on admet le courant et semble vouloir, tout comme précédemment la lame, occuper une position privilégiée. Il n'est pas certain qu'il faille toujours attribuer ce phénomène à la pression de radiation. En effet, qu'il s'agisse de la lame ou du cylindre, le déplacement n'est pas quelconque, la position privilégiée est, pour des conditions égales, toujours la même. Au moment où elle est atteinte un freinage très caractéristique se produit tout comme si le cristal butait contre un corps élastique. On pourrait y voir une corrélation entre le champ électrique appliqué et les axes piézo-électriques et d'autre part entre la fréquence du champ et les noeuds de vibrations mécaniques du cristal.

Il arrive parfois que le cylindre de quartz monté entre pointes se mette à tourner d'une façon continue. Dans ce cas, on doit admettre que c'est le souffle qui se dégageant obliquement vient frapper les armatures et provoque la rotation à la façon d'une turbine.

POLARIMÉTRIE. — *Dispersion rotatoire naturelle, dans l'ultraviolet, de solutions aqueuses des tartrates neutres de sodium, de potassium, d'ammonium.* Note de M. **R. Descamps**, présentée par M. A. Cotton.

Les pouvoirs rotatoires des solutions aqueuses de tartrate neutre d'ammonium (16,24 pour 100, à 19°,0, jusqu'à $\lambda = 2810$) et de tartrate sodico-potassique (18,75 pour 100, jusqu'à $\lambda = 3090$) ont été observés dans l'ultraviolet par P.-G. Nutting [1]. Au moyen d'un spectropolarimètre photographique spécial [2] [3], j'ai réalisé d'autres expériences dont les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Les courbes de dispersion rotatoire $[\alpha]$, λ^2 des solutions n°s 2, 3, 4 et 5

(1) *Physical Review*, 17, 1903, p. 1.

(2) A. Cotton et R. Descamps, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 22.

(3) R. Descamps, *Revue d'Optique*, 5, 1926, p. 481-501.

s'élèvent régulièrement à mesure que la longueur d'onde décroît, mais elles atteignent un maximum situé entre $\lambda = 3022$ et $\lambda = 2894$; puis les courbes s'affaissent brusquement et les rotations changent de signe. D'après Lowry et Austin (1), il faut des formules à deux termes pour représenter les pouvoirs rotatoires des tartrates des métaux alcalins dans l'étendue du spectre visible : l'anomalie des courbes de dispersion des solutions ici étudiées confirme leur conclusion.

Les courbes des solutions nos 2 et 3 se coupent entre $\lambda = 2804$ et $\lambda = 2652$.

Les résultats numériques obtenus par Nutting avec le tartrate d'ammonium donnent une courbe de dispersion $[\alpha]$, λ^2 qui s'élève régulièrement sans anomalie apparente, tandis que la solution n° 4 de tartrate d'ammonium ici étudiée présente un maximum situé entre $\lambda = 3022$ et $\lambda = 2894$. Les variations des pouvoirs rotatoires de ce corps avec la concentration semblaient insuffisantes pour expliquer ce désaccord. C'est pourquoi j'ai réalisé la solution n° 5 contenant $18^g,4275$ de tartrate neutre d'ammonium dans 100^{cm^3} à $23°$: elle donne une courbe de dispersion qui, au delà de $\lambda = 3090$ environ, ne coïncide plus avec celle du tartrate de Nutting. Cet auteur a observé : $[\alpha]\lambda\,3580 = 94°,7$; $[\alpha]\lambda\,3310 = 104°,3$; $[\alpha]\lambda\,3090 = 117°,4$ et $[\alpha]\lambda\,2810 = 132°,7$.

Récemment (2), j'ai montré que dans les limites des erreurs d'expérience possibles, la règle de Darmois se vérifie dans l'étendue du spectre ultraviolet avec quatre solutions aqueuses d'acide tartrique. Les droites de Darmois des solutions nos 2, 3, 4 et 5 des tartrates, ainsi que celles de la solution n° 1 (renfermant de l'acide tartrique partiellement neutralisé avec de la soude), ne convergent pas au point d'intersection de celles de ces solutions d'acide tartrique. Cela est en accord avec les observations faites dans le spectre visible par L. Longchambon (3); si l'écart est petit dans le spectre visible, il est considérable avec les droites de Darmois qui joignent les points $\lambda = 5461$ et $\lambda = 2652$, par exemple.

Il résulte de mes expériences dans l'ultraviolet, qu'en passant d'une solution d'acide tartrique à celle du tartrate par la neutralisation progressive de l'acide avec un alcali, les droites de Darmois (pour $\lambda = 5461$ et $\lambda = 2652$, par exemple), qui correspondraient aux stades de la neutra-

(1) *Phil. Trans. of. Roy. Soc.*, série A, **222**, 1922, p. 249-308.

(2) *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1543.

(3) *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 959.

Poids de substance contenus dans 100$^{cm^3}$ de solution aqueuse à la température de 23° ± 0°,1.

		N° 1. Acide tartrique 0,9969 gr. + 26$^{cm^3}$,6 sol. Na OH $\frac{N}{5}$.			N° 2. Tartrate neutre de potassium $C^4H^4O^6K^2.\frac{1}{2}H^2O$: 0,9979 gr. (0,9596 gr. de sel anhydre).			N° 3. Tartrate neutre de sodium $C^4H^4O^6Na^2.2H^2O$: 1,0986 gr. (0,9267 gr. de sel anhydre).			N° 4. Tartrate neutre d'ammonium $C^4H^4O^6(NH^4)^2$: 0,9981 gr.			N° 5. Tartrate neutre d'ammonium $C^4H^4O^6(NH^4)^2$: 18,4275 gr.
	λ.	α.	$[\alpha]^{23°}$.	e (*).	α.	$[\alpha]^{23°}$.	e.	α.	$[\alpha]^{23°}$.	e.	α.	$[\alpha]^{23°}$.	e.	$[\alpha]^{23°}$.
Détermin. visuelles ép. = 7,5 dm.	5780	1°,94	26°,08		2°,00	27°,79		2°,17	31°,32		2°,55	34°,06		
	5461	2,16	29,02		2,27	31,54		2,51	36,11		2,89	38,61		
	4358	3,11	41,58		3,58	49,74		3,95	56,55		4,49	59,98		
Déterminations photographiques ép. = 1,496 (n°s 1, 2, 3, 4; 0,5541 (n° 5).	4047	0,69	46,27	1°,37	0,86	59,21	1°,43	0,95	68,53	1°,49	1,07	71,66	1°,46	75°,11
	3650 / 3655	0,71	47,64	1,37	0,99	68,96	1,44	1,13	81,51	1,49	1,27	85,06	1,40	91,05
	3342	0,55	36,88	1,69							1,42	95,10	1,67	106,55
	3132	0,25	16,76	1,42	1,21	84,28	1,52	1,33	95,94	1,50	1,53	102,47	1,48	113,70
	3022	—0,03	— 2,01	1,41	1,25	87,08	1,52	1,35	97,39	1,50	1,58	105,82	1,48	115,95
	2967				1,26	87,77	1,45	1,36	98,10	1,65				
	2894				1,21	84,28	1,52	1,33	95,94	1,64	1,55	103,81	1,63	112,72
	2804	—1,54	—103,26	1,61	1,04	72,44	1,65	1,20	86,50	1,78	1,35	90,42	1,67	105,28
	2652	—4,01	—268,88	1,58	0,61	42,49	1,63	0,48	34,62	1,60	0,80	53,58	1,58	66,01
	2536				—0,36	—25,07	1,69	—0,41	—29,57	1,68	—0,34	—22,77	1,62	—21,15
Moy. des erreurs possibles (dét. phot.) sur [α].				1,49			1,54			1,59			1,55	0,24
sur α...		0,022			0,022			0,022			0,023			0,025

(*) Les nombres contenus dans les colonnes *e* représentent les erreurs possibles sur les [α] correspondants (y compris l'influence d'une erreur de 0^{mm},1 dans le calibrage de la cuve de 1,496 dm). On n'a pas tenu compte d'une variation de température de 0°,1.

lisation, se coupent en des points situés le long d'une ligne déterminée. Il n'est pas exact d'admettre, comme le faisait F. Vellinger [1] à la suite de mesures faites dans le spectre visible seulement, que ces droites et celles des solutions d'acide tartrique se coupent en un même point.

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouveau procédé de préparation du bore.* Note de M. **L. Andrieux**, présentée par M. G. Urbain.

Dans les tentatives qu'ils ont faites pour préparer le bore par électrolyse, Hampe, Moissan, Stähler et Elbert, Zschille [2] et Kahlenberg [3], ont employé des borates alcalins ou de l'anhydride borique rendu conducteur par un borate ou un autre sel alcalin. Ils n'ont obtenu que de faibles quantités de bore très impur : dans les expériences de Zschille la teneur du produit séparé, desséché à l'air à 110°, ne dépasse pas 61 pour 100 de bore, et dans les essais de Stähler et Elbert le rendement du courant est seulement de 12 pour 100.

En répétant les essais des auteurs précédents, je n'ai pas obtenu de meilleurs résultats. J'ai alors tenté d'appliquer à la préparation du bore la méthode d'électrolyse que j'ai indiquée dans ma dernière Note [4].

Si l'on fait passer le courant dans un bain obtenu en fondant, dans les proportions

$$2B^2O^3 + MO + MF^2,$$

un mélange d'anhydride borique, d'un oxyde métallique et du fluorure de ce même métal, on recueille à la cathode soit le métal M, soit un borure de ce métal mélangé à une quantité plus ou moins grande de bore. Dans le premier cas l'oxyde MO seul est décomposé; dans le second cas, le métal M, séparé par réaction primaire, réduit l'anhydride borique du bain qui l'environne et libère du bore qui se combine avec lui en partie ou en totalité. En électrolysant, entre 1000 et 1200°, des bains dont la composition est donnée par la formule précédente et qui permettent d'obtenir à l'état naissant les divers métaux susceptibles de réduire l'anhydride borique, voici ce qu'on peut observer.

---

(1) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1011.
(2) Voir *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 126.
(3) H.-H. Kahlenberg, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 47, 1925, p. 23.
(4) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 91.

Lorsque le bain est constitué par un borate et un fluorure alcalins, les résultats sont analogues à ceux que l'on a obtenus jusqu'ici avec le borax ou le borate de potassium seuls.

Si M est un métal terreux ou alcalino-terreux, le dépôt cathodique est formé surtout par un borure de ce métal. Pourtant, dans le cas du magnésium, le produit séparé peut être constitué en presque totalité par du bore.

Ainsi, en électrolysant à 1100° le mélange $2B^2O^3 + MgO + MgF^2$ dans un creuset de charbon de cornue servant d'anode, on obtient, sur la cathode constituée par une baguette de fer placée dans l'axe du creuset, un dépôt de bore aggloméré par une partie solidifiée de l'électrolyte. Le produit, pulvérisé, traité par l'acide chlorhydrique, laisse un résidu de bore amorphe qui, desséché dans le vide à 110°, titre jusqu'à 92 pour 100 de bore; le rendement du courant atteint 95 pour 100.

Ces recherches montrent que l'on peut préparer par électrolyse, et avec un bon rendement, du bore aussi pur que celui que l'on obtient par le procédé de Moissan. On peut d'ailleurs purifier le bore ainsi obtenu en le fondant dans une atmosphère d'hydrogène sec, d'après la méthode de Weintraub [1].

Le procédé électrolytique précédent a l'avantage, sur celui de Moissan, d'éviter l'emploi du magnésium métallique en utilisant des composés communs du magnésium. En outre il permet une préparation continue, car on peut retirer la cathode du bain et la changer en cours d'opération sans craindre la combustion du bore.

PHOTOCHIMIE. — *L'influence de l'éclairage préalable et les infractions à la loi de réciprocité en photographie.* Note de M. **Josef Hrdlička**, présentée par M. Ch. Fabry.

J'ai vérifié expérimentalement les résultats que la théorie permet de prévoir sur l'influence de l'éclairage préalable sur les courbes caractéristiques relatives à divers éclairements [2]. En supposant que l'effet photochimique des deux poses successives t_0 et t est le même que celui d'une pose unique de durée $T = t_0 + t$, on peut construire graphiquement les courbes du noircissement par une émulsion donnée ayant subi l'éclairage préalable

---

(1) E. Weintraub, *J. Ind. Engin. Chem.*, 3, 1911, p. 299; 5, 1913, p. 112.

(2) J. Hrdlička, *Science et Industries photographiques*, 7, 1927, p. 13.

de durée t_0

$$D = \varphi(I \times T) = \psi(I \times t),$$

où D est la densité de l'image photographique, φ la fonction du noircissement pour l'émulsion sans voile, ψ la fonction du noircissement de la même émulsion, dont les propriétés ont été modifiées par l'éclairage préalable, I l'intensité de la lumière. Si de toutes les densités de la courbe obtenue avec la plaque préalablement voilée on déduit uniformément la densité du voile préalable correspondant à un éclairage de durée t_0, on obtient l'expression

$$D' = \psi(I \times t) - \varphi(I \times t_0).$$

Les expériences ont été effectuées avec un spectrographe Hilger à optique de verre à déviation constante pour deux éclairements produits par une lampe à incandescence fonctionnant sous deux tensions différentes (90 et 45 volts). Les plaques Lumière ortho jaune et vert, antihalo étaient développées 3 minutes dans un révélateur métol-hydroquinone-soude non bromuré à la température 17-18° C. Les expériences ont été faites avec une lumière de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},5610$ et pour les densités suivantes de l'éclairage préalable : 0,70, 1,00 et 1,50. Les mesures des densités ont été faites à l'aide du microphotomètre de MM. Fabry et Buisson pour la lumière monochromatique.

Dans le cas où l'éclairage préalable et les poses successives sont faites précisément avec la même intensité, j'ai trouvé une très bonne concordance entre les résultats prévus et expérimentaux. Le voile préalable diminue l'accroissement des densités $\frac{dD}{d \log t}$ d'autant plus que l'éclairement est plus faible. La différence de densités (la correction du voile préalable)

$$\Delta = \psi(I \times t) - \varphi(I \times t)$$

diminue pour les densités croissantes de l'image et s'annule pour la densité maxima. Pour la région rectiligne de la courbe (D, log T), où

$$\frac{dD}{d \log T} = \text{const.} = \gamma,$$

on peut alors obtenir l'expression suivante pour la valeur de la densité après éclairage préalable :

$$D = V + \gamma \log\left(1 + \frac{t}{t_0}\right),$$

où V est la densité du voile préalable correspondant à une durée d'exposi-

tion t_0. Cette relation conduit pour l'accroissement des densités à la formule

$$\frac{dD}{d \log t} = \gamma \frac{t}{t_0 + t}.$$

Il faudra encore examiner l'accord de ces résultats avec la méthode de R. W. Wilsey [1] sur la correction du voile.

RADIOACTIVITÉ. — *Effet spécial du polonium, du rayonnement solaire et de la haute tension sur le plomb.* Note de Mlle **St. Maracineanu**, présentée par M. Deslandres.

Dans une Note précédente j'ai exposé les premières recherches sur du polonium, déposé sur du plomb et soumis au rayonnement solaire [2]. Puis, d'après l'idée de M. Deslandres, nous avons fait intervenir aussi l'action d'une haute tension de 120000 volts, fournie par le grand transformateur à tension constante de l'Observatoire de Meudon.

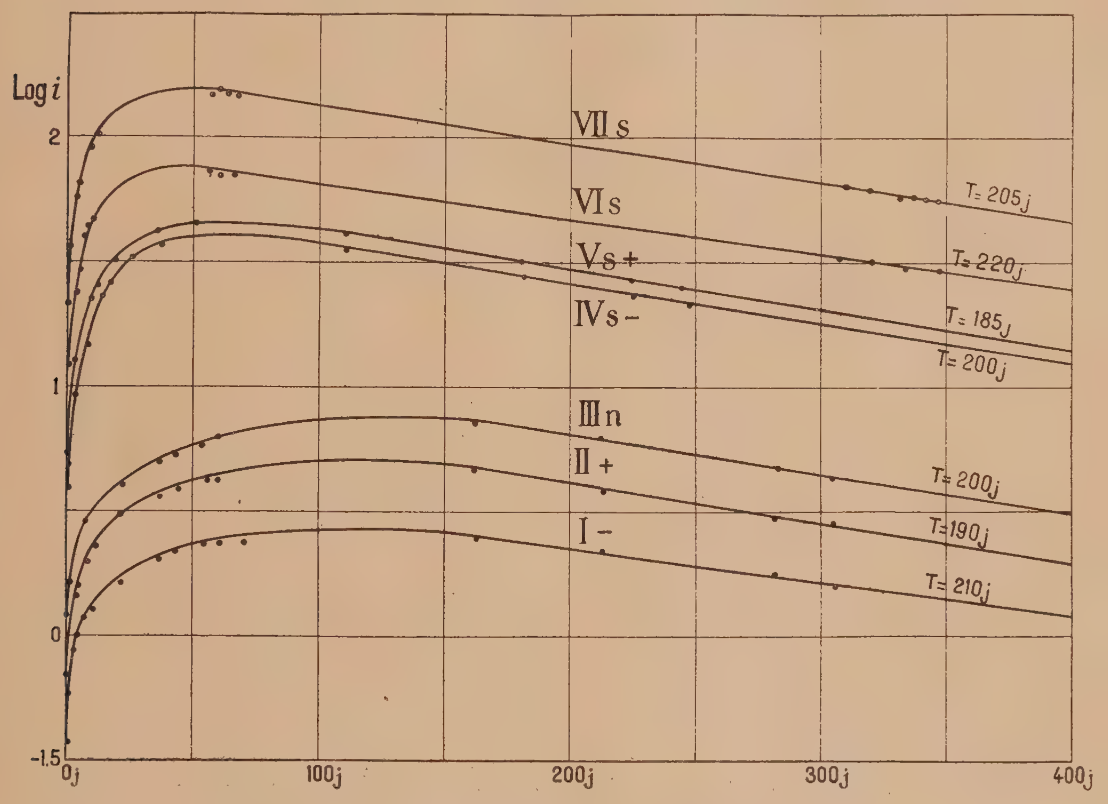
Dans toutes ces expériences le polonium en solution très faiblement chlorhydrique a été déposé sous forme de goutte sur des lamelles de plomb de $0^{mm},1$ d'épaisseur. Une fois la goutte séchée, on mesure le courant d'ionisation donné par la face opposée à celle qui porte le polonium, toutes les précautions étant prises pour empêcher le rayonnement du côté du polonium. Ces expériences peuvent être classées en quatre séries : 1° lamelles non exposées; 2° lamelles exposées respectivement à une haute tension (120000 volts) positive ou négative (lamelles mises sur un isolant); 3° lamelles exposées en même temps au Soleil et à la haute tension; 4° lamelles exposées au rayonnement solaire seulement. La durée de l'exposition en général est de quelques secondes pour la haute tension et de quelques minutes pour le Soleil.

Dans tous ces cas on obtient un courant d'ionisation donné par le côté opposé à celui qui porte le polonium (tel qu'on le voit sur les courbes ci-contre) Ce courant faible au début augmente ensuite chaque jour de lui-même, sans aucune autre cause extérieure.

On voit ces courbes former deux groupes bien distincts : *a*, lamelles non exposées ou bien exposées seulement à une haute tension, et *b*, lamelles

(1) R. W. Wilsey, *Photographic Journal*, 65, 1925, p. 454.
(2) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 345.

exposées à l'action solaire seule ou complétée par la haute tension. Dans les deux groupes, l'action de la haute tension, surtout celle de la tension négative, est d'abaisser la valeur du courant d'ionisation, en même temps que de faire apparaître des rayons β; l'action du Soleil augmente au contraire de beaucoup de courant. La valeur de ce courant est très faible pour la première série (variant au début de 0,0004 à 0,0007 de la valeur du polonium déposé à l'endroit). Il n'est mesurable d'une manière exacte qu'à



S, soleil; *n*, non exposé; + ou —, signe de la tension.

l'aide de l'électromètre très sensible Szilard. La valeur du courant devient surprenante, jusqu'à 10 fois plus forte que la précédente dans le cas de l'action solaire et elle peut être mesurable à l'aide de l'électromètre à quadrants en utilisant le compensateur en quartz [1].

---

[1] Courant d'ionisation au maximum 500s en 34 secondes pour une lamelle dont le polonium déposé était au début de 400s en 11,3 secondes (2,7 E. S., quartz 7,22 E. S. pour 1000s.

Dans toutes ces expériences la valeur du polonium déposé était la même ou presque la même. On a vu que le courant d'ionisation donné par le côté opposé est proportionnel à la valeur initiale du polonium déposé ([1]).

La nature du rayonnement développé sur la face opposée à celle qui porte le polonium est α et il ne peut pas provenir du polonium lui-même, car 0,1 Al arrête tout son rayonnement α et les lamelles utilisées avaient $0^{mm},1$ de Pb.

Dans le cas de l'exposition à une tension négative on constate aussi (comme nous l'avons déjà dit) l'apparition d'un rayonnement β, donnant un courant d'ionisation 5,5 pour 100 du courant α (cas de la tension négative simplement) et 0,66 pour le cas Soleil et tension négative, ce qui expliquerait pourquoi la haute tension négative diminue la valeur du courant d'ionisation.

Ces phénomènes ont été expliqués par certains physiciens soit par une diffusion du polonium dans la masse du plomb, soit par un déplacement de la surface active d'une face sur l'autre de la lamelle en passant par les bords. Sans entrer dans des détails, nous avons des preuves contraires ([2]).

Si l'on considère l'allure des courbes, ce courant d'ionisation qui augmente chaque jour de lui-même passe par un maximum, descend ensuite d'après une loi exponentielle, ainsi qu'il se passe, quand une substance radioactive prend naissance, se développe et se détruit, je pense qu'il y a formation d'une substance radioactive nouvelle dans la masse du plomb.

Remarques sur la Communication précédente, par M. **Deslandres.**

Les recherches déja anciennes, exposées ci-dessus par Mlle Maracineanu, sont intéressantes, mais complexes. On fait agir à la fois sur la lamelle de plomb le polonium et son rayonnement, le rayonnement du Soleil et aussi une forte tension électrique, positive ou négative; mais il faut distinguer entre ces actions diverses. La première, celle du polonium, est permanente et continue; les deux autres, dues au Soleil et à la tension électrique, interviennent au début seulement et pendant quelques minutes ou secondes.

Le polonium émet, comme on sait, un rayonnement α intense, et peut-

(1) Pour la courbe VII la valeur du polonium est double des autres.

(2) Ne fût-ce que la photographie de la distribution de la substance active sur la lamelle et aussi le fait qu'il n'y a pas de polonium perdu à l'intérieur de la lamelle.

être un peu de rayonnement γ; or, les rayons α du polonium sont arrêtés par la lamelle de plomb; mais ils peuvent donner naissance à un rayonnement de protons + H, plus pénétrant, qui est susceptible de jouer un rôle dans le phénomène. Quant au Soleil et à la tension électrique, dont l'intervention est très courte, ils agissent vraisemblablement pour déclencher dans des atomes certaines actions de nature explosive, qui s'étendent peu à peu à d'autres atomes et persistent beaucoup plus longtemps [1].

Nous avons voulu présenter d'abord les faits eux-mêmes : mais leur interprétation exacte exigera des recherches plus longues.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la vitesse de dissolution des alliages du magnésium ultra-légers.* Note de MM. **Albert Portevin** et **Étienne Pretet**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

La vitesse de dissolution ou de corrosion des alliages de magnésium ultra-légers dans diverses solutions acides ou salines a été étudiée comparativement par trois méthodes :

1° Par perte de poids;
2° Par mesure des dégagements gazeux;
3° Par la méthode thermique de Mylius.

1° La détermination de la perte de poids peut être entachée d'erreurs lorsqu'il se forme un dépôt à la surface de l'échantillon, ce qui oblige à nettoyer cette dernière; elle ne se prête qu'à des mesures discontinues interrompant et pouvant modifier la marche du phénomène; en l'absence de ces causes perturbatrices, on obtient généralement des résultats concordant avec la méthode par mesure du dégagement gazeux conformément à l'équation de la réaction.

2° La méthode par mesure du dégagement gazeux, utilisée notamment par Ostwald, Centnerszwer, Chaudron et Waché, permet par contre un enregistrement continu du phénomène; en dehors des précautions expérimentales d'usage nous avons été conduits finalement à adopter des échantillons en forme de plaquette de $20 \times 15 \times 2^{mm},5$ à contour protégé par un enduit

[1] L'action explosive a cette particularité que l'énergie extériorisée est supérieure de beaucoup à l'énergie apportée au début. Dans les belles expériences de Rutherford sur l'émission de protons rapides par des lames métalliques que traversent des particules α, l'énergie cinétique du proton est supérieure à celle de la particule.

de cire et disposés verticalement dans le réactif d'attaque pour les raisons suivantes :

a. Les lingots cylindriques d'alliages et les barres qui en proviennent ne sont jamais rigoureusement homogènes, leur axe de révolution est un axe d'hétérogénéité chimique, et il importe par suite que la barre et l'échantillon aient même axe de symétrie ou au moins un plan de symétrie commun.

b. Le rayon de courbure superficielle (et par suite les angles vifs) et l'incidence de la surface par rapport à la verticale ont une influence notable sur la vitesse de dissolution si l'on prolonge l'attaque.

c. Il est bon de pouvoir exprimer la surface, le volume et le poids de l'échantillon en fonction simple d'une seule dimension. Ces trois conditions nous ont fait abandonner l'emploi d'échantillons cubiques ou cylindriques.

Dans ces conditions, les courbes du dégagement gazeux en fonction du temps ont permis d'obtenir, après une période d'induction de durée variable et pour des alliages de Mg contenant 4 à 5 pour 100 de Al, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn dans les solutions décinormales de HCl ou d'acide citrique, des coefficients de Boguski demeurant sensiblement constants dans le temps.

Ce coefficient de Boguski, ou constante de dissolution K, est donné dans le cas présent par la formule

$$K = \frac{11\,200 \times 2303\,V}{St} \log_{10} \frac{11\,200 \times C_0 V}{11\,200 \times C_0 V - v},$$

S étant la surface de l'échantillon, t le temps, v le volume gazeux, C_0 la concentration, V le volume du réactif.

Les résultats numériques sont donnés ci-après.

Par contre, en employant des échantillons cylindriques, la loi de Boguski n'est pas vérifiée et l'on ne peut assigner de valeur caractéristique à K.

3° Dans la méthode thermique de Mylius, on observe l'élévation de température résultant de l'attaque d'un échantillon de dimensions fixes ($50^{mm} \times 10^{mm} \times 2^{mm},5$) dans 20^{cm^3} de réactif à 20° contenu dans un tube en verre de forme déterminée; au bout d'un temps t la température passe par un maximum θ. L'indice de réaction (Reaktions Zahl) $n = \frac{\theta}{t}$.

Nous avons obtenu les résultats numériques suivants :

	Acide chlorhydrique décinormal. Coef. de Boguski.	Acide chlorhydrique décinormal. Indice de réaction.	Acide citrique décinormal. Coef. de Boguski.	Acide citrique décinormal. Indice de réaction.
Mg pur	2,540	4,67	1,480	1,91
Alliage à 4,2 pour 100 Al.....	2,160	3,51	2,200	1,97
» 4,1 pour 100 Cd....	3,200	7,91	5,300	4,87
» 4,6 pour 100 Cu....	3,070	5,67	3,020	2,67
» 4,1 pour 100 Ni....	8,600		1,600	2,13
» 4,8 pour 100 Pb....	3,130	6,83	3,500	2,93
» 4,5 pour 100 Zn....	3,060	6,33	5,000	3,50

Dans l'ensemble, l'ordre de classement par les deux méthodes est le même pour un même réactif, à part quelques inversions pour les alliages voisins comme attaquabilité.

Par contre, suivant le réactif, le classement peut être très différent; c'est ainsi que l'alliage au Ni, très corrodable par HCl l'est relativement peu par l'acide citriqne.

Par ailleurs, la comparaison des courbes de dégagement gazeux sur échantillons cylindriques a montré que les alliages au Ni et au Cu étaient les plus attaquables dans l'eau saturée de NaCl, que l'alliage au Cu était très attaquable par la solution à 0,5 pour 100 de $MgCl^2$ et que tous les alliages ultra-légers étaient à peine attaqués par la solution à 0,5 pour 100 de soude, contrairement aux alliages légers d'aluminium industriels.

Dans tous les cas, pour tous les réactifs utilisés, le magnésium pur est moins attaquable que les alliages ultra-légers expérimentés et la présence de silicium dans le magnésium influe sur la corrodabilité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination ébullioscopique de quelques complexes.* Note de MM. **F. Bourion** et **E. Rouyer**, présentée par M. G. Urbain.

I. Dans une Note précédente (1), l'étude ébullioscopique des mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de cadmium nous a conduits à penser que de telles solutions étaient formées par un mélange de deux complexes $[CdCl^4]K^2$ et $[CdCl^3]K$. Nous avons justifié l'existence du premier et déterminé sa constante d'affinité en examinant les mélanges de solutions

(1) F. Bourion et P. Rouyer, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 598.

non équimoléculaires de ClK et de Cl^2Cd, la concentration du premier sel étant supérieure à celle du second.

Il restait à montrer que seule la combinaison $[CdCl^3]K$ prenait naissance lorsque le chlorure de cadmium était en excès. En mêlant un volume $1-x$ de la solution de ClK à un volume x de la solution de Cl^2Cd, on a :

Conc. Cl^2Cd.	Conc. ClK.	x max.	k_0.	k_1
3,000	0,500	0,42	2,35	—3,41
3,000	0,375	0,427	2,97	—1,94
3,000	0,300	0,408	3,65	—4,33

k_0 et k_1 correspondant respectivement à $[CdCl^3]K$ et $[CdCl^4]K^2$; le signe négatif de k_1 rend inacceptable la formation du second. Quant à k_0 qui est positif, il ne possède pas tout à fait la constance qui correspondrait à l'existence du seul complexe $[CdCl^3]K$; il est vraisemblable que, vu la faible affinité relative de ce dernier, une proportion appréciable du complexe $[CdCl^4]K^2$ subsiste encore dans les deux premiers mélanges, ce qui empêche l'observation d'une bonne constance pour k_0. Pour réaliser cette dernière condition, on devrait utiliser des solutions beaucoup plus étendues de ClK; mais les phénomènes deviennent si petits que leur interprétation est illusoire. Il semble toutefois que l'on puisse fixer vers 3,5 la constante d'équilibre relative à $[CdCl^3]K$.

II. *Chlorure mercurique et bromure de potassium.* — On a d'abord fait l'étude des solutions équimoléculaires à 1,75 M :

$x(Cl^2Hg)$..	0,10	0,15	0,175	0,1875	0,200	0,2125	0,225	0,250
Écart......	0°,169	0°,254	0°,295	0°,306	0°,318	0°,329	0°,350	0°,381
x........	0,30	0,333	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Écart......	0°,406	0°,423	0°,442	0°,420	0°,376	0°,286	0°,200	0°,103

les élévations relatives au chlorure mercurique étant estimées en prenant la totalité de ce sel, quel que soit son état moléculaire.

Le maximum correspond à $x=0,4$ et à la composition $2Cl^2Hg, 3BrK$. Nous avons vainement multiplié les observations dans la région $x=0,2$ dans le but de faire apparaître un maximum relatif à la réaction

$$4BrK + 2Cl^2Hg \rightleftharpoons [HgBr^4]K^2 = 2ClK,$$

que les recherches spectrographiques de M. P. Job (¹) ont mis très nettement en évidence à la température ordinaire.

(¹) P. Job, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1932.

La courbe étant la même que pour les mélanges de chlorure mercurique et de chlorure de potassium, nous admettrons, par analogie, la formation d'un mélange de complexes $\left[Hg^{Cl^2}_{Br^2}\right]K^2$ et $\left[Hg^{Cl^2}_{Br}\right]K$, où la première combinaison domine.

Avec des solutions non équimoléculaires, nous avons observé :

Conc. BrK.	Conc. Cl^2Hg.	x max.	k_1.	k'.	k''.
3,000	0,600	0,65	0,0108	−6,97	−0,178
3,000	0,673	0,675	0,0461	−0,186	−12,64
3,000	0,250	0,73	0,0294	−2,30	−44,9

k_1, k' et k'', correspondant respectivement aux complexes $[HgCl^2]K^2$, Cl^2Hg, $4BrK$ et $[HgBr^4]K^2$ (par double décomposition). Les valeurs négatives de k' et k'' ne sauraient convenir. Mais d'autre part, la mauvaise constance de k_1 est l'indice de réactions complexes, où il y a probablement coexistence de produits d'addition et de double décomposition. De plus, en opérant avec de faibles quantités de Cl^2Hg, les phénomènes deviennent beaucoup trop petits, pour être interprétés correctement.

III. *Chlorure mercurique et acétate de sodium.* — Avec les mélanges équimoléculaires, on a :

Concentration 1,75 M.

$x(Cl^2Hg)$.	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,633	0,666	0,70	0,80
Ecart.....	0°,099	0°,133	1°,171	0°,203	0°,213	0°,209	0°,206	0°,181	0°,126

Concentration 2,3 M.

$x(Cl^2Hg)$.........	0,45	0,50	0,55	0,60	0,625	0,70
Écart.............	0°,280	0°,289	0°,297	0°,303	0°,297	0°,278

Dans les deux cas, le maximum a lieu pour $x = 0,6$ correspondant à la composition $2CH^3 - CO^2Na, 3\ Cl^2Hg$, définissant soit le sel possédant cette composition, soit le mélange de deux sels, l'un plus riche, l'autre moins riche en chlorure mercurique que le précédent. Dans ce qui précède, et dans ce qui suit l'élévation du chlorure mercurique a été évaluée en prenant la totalité du sel, quel que soit son état moléculaire. Nous avions trouvé antérieurement ([1]) pour le maximum $x = 0,66$, en ne prenant que les molécules simples, pour estimer l'élévation du chlorure mercurique.

([1]) Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1908.

Nous avons ensuite étudié les mélanges non équimoléculaires, de concentrations :

Acétate	2,00	2,5	1,75	1,75	3,000
Chlorure mercurique	0,40	0,5	0,4735	0,5833	1,000

Les résultats obtenus montrent qu'il y a superposition du complexe reconnu avec les solutions équimoléculaires, et d'un complexe plus riche en acétate de sodium que $CH^3 - CO^2Na, Cl^2Hg$. Mais il n'a pas été possible de déterminer la composition et la constante d'équilibre de ce dernier, car en présence de solutions concentrées d'acétate de sodium, et étendues de chlorure mercurique, il y a précipitation progressive d'un produit rouge qui empêche l'observation d'un palier de température constante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude polarimétrique et électrométrique des aluminotartrates alcalins. Sur un double phénomène de mutarotation.* Note [1] de M. **Pariselle**, présentée par M. Jean Perrin.

Des recherches succinctes sur les aluminotartrates alcalins ont déjà été entreprises par de Baudran [2], Treadwell [3], Grossmann et Lœb [4]. Les deux derniers auteurs, à la suite d'une étude polarimétrique, ont conclu à l'existence de deux complexes dont les formules comprennent deux molécules d'acide tartrique reliées par le radical Al(OH).

L'étude méthodique des quantités de soude à verser, dans des mélanges en proportions variables d'acide tartrique et d'un sel d'aluminium, pour obtenir un précipité d'alumine permanent puis une redissolution de ce précipité, m'a montré que leurs conclusions étaient inexactes et qu'il faut admettre l'existence d'un émétique

$$COONa - CH - AlO - CHOH - COONa.$$

L'étude polarimétrique du phénomène m'a conduit aux mêmes conclusions. Une première série de mesures a été faite sur des mélanges contenant un ion Al pour une molécule d'acide et des proportions croissantes de soude, tous ces mélanges étant ramenés au même volume total.

(1) Séance du 4 juillet 1927.
(2) *Annales de Ch. et Ph.*, 19, 1900, p. 565.
(3) *Zeit. für Anal. Ch.*, 77, 1906, p. 4.
(4) *Zeit. für Physik. Ch.*, 72, 1910, p. 102.

La courbe relative au pouvoir rotatoire moléculaire [1] pour la raie jaune du mercure (les mesures étant faites aussitôt après l'addition de soude) part de 2°,46 (NaOH = 0), passe par un maximum relatif de 7°,70 (NaOH = 3^{mol} pour 1 Al), puis par un minimum de 3°,67 (NaOH = 4), remonte brusquement jusqu'à un maximum absolu de 14°,38 (NaOH = 5) et enfin, après une chute brusque, tend vers 6°,3, valeur qui correspond au pouvoir rotatoire moléculaire du tartrate neutre de sodium.

La courbe des dispersions rotatoires relative aux raies bleu et jaune du mercure croît de 1,34 à 2,14 (maximum atteint pour 5^{mol} de soude) et tend vers 1,80.

Les deux maxima (14°,38 et 2°,14) correspondent à l'alumino-tartrate neutre de sodium qui est décomposé par un excès de soude en tartrate et méta-aluminate de sodium; le premier maximum et le minimum sont relatifs respectivement à un acide et à un sel monosodique.

Mais tandis que pour des solutions renfermant de faibles proportions de soude (inférieures à 1^{mol} pour 1 Al) ou de fortes proportions (supérieures à 5^{mol}) le pouvoir rotatoire reste invariable, pour les autres il se produit des variations importantes, preuves de transformations moléculaires. Il y a lieu du reste d'envisager deux phénomènes de mutarotation qui se distinguent par le signe et par la vitesse des variations.

Pour des proportions de soude comprises entre 1 et 4^{mol} on observe une décroissance rapide du pouvoir rotatoire, d'allure hyperbolique, et qui est pratiquement terminée en 5 heures. C'est pour le mélange qui correspond au premier maximum (7°,70) que le phénomène est plus net; en 15 minutes le pouvoir rotatoire baisse de 50 pour 100 et il tend vers 2°,15, minimum de la nouvelle courbe.

Pour les solutions plus concentrées en soude (de 4 à 5^{mol}) on obtient au contraire une élévation du pouvoir rotatoire, mais la vitesse en est très faible et à une température de 15° il faut près de 1 mois pour atteindre l'équilibre. C'est ainsi que la solution correspondant à 4,5 NaOH voit son $[\alpha]_M$ passer en 1 mois de 4°,65 à 9°,30.

Pour les solutions correspondant à des concentrations en soude comprises entre 2 et 4^{mol}, les deux phénomènes se superposent, l'abaissement rapide étant suivi d'une élévation très lente. Pratiquement on arrive à l'état d'équilibre en portant la solution à l'ébullition et l'on peut construire ainsi une nouvelle courbe des pouvoirs rotatoires moléculaires qui part encore de 2°,46 pour arriver à 14°,38, mais le minimum correspondant à 4NaOH a disparu et se trouve reporté à l'abscisse 3NaOH avec une valeur de 4°,55.

Des trois composés envisagés précédemment, le sel neutre seul est stable, le sel acide se décompose très lentement à la température ordinaire instantanément à l'ébullition; quant au composé qui ne contient pas de sodium dans sa molécule il existe sous deux formes tautomères, vraisemblablement l'acide aluminotartrique et le tartrate d'aluminyle.

---

(1) $[\alpha]_M = \frac{\alpha v}{la}$, v étant le volume constant de la solution et a le volume également constant de la solution monomoléculaire d'acide tartrique.

En faisant varier les proportions relatives d'aluminium et d'acide tartrique, en remplaçant la soude par la potasse et par l'ammoniaque, j'ai obtenu des phénomènes analogues et les maxima et minima des diverses courbes s'expliquent parfaitement dans les hypothèses précédentes. Dans le cas de l'ammoniaque cependant, le maximum absolu n'est atteint que pour des proportions très fortes d'ammoniaque, la chute brusque étant remplacée par une ascension lente, phénomène qui tient à la faible basicité de ce corps.

Étude électrométrique. — Dans le but d'éclaircir les phénomènes de mutarotation observés précédemment, j'ai étudié la variation du pH des solutions aluminotartriques lors de leur neutralisation par la soude.

Dans le cas de 1 TH^2 et 1 Al, la courbe s'élève d'abord lentement et rectilignement de 1,6 à 3 lorsque la proportion de soude croît de 0 à 3^{mol}; après une ascension rapide jusqu'à 10,4, valeur atteinte pour 5 NaOH, il y a une partie arrondie, le pH tendant vers 13 pour des proportions croissantes de soude. Des trois composés décelés par la courbe des pouvoirs rotatoires, le dérivé monosodique, d'ailleurs peu stable, est le seul qui n'est pas mis en évidence par les pH.

Contrairement à ce qui a été constaté pour le pouvoir rotatoire, la variation du pH avec le temps est presque insensible.

En faisant varier les proportions relatives d'acide et d'ion Al, j'ai pu du reste constater que la valeur du pH avait une influence prépondérante sur les phénomènes de mutarotation signalés précédemment.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle classe de composés tautomères; théorie ionique de la tautomérie.* Note (1) de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Ch. Moureu.

On a proposé de nombreux noms pour désigner les divers cas particuliers d'une isomérie spéciale appelée tout d'abord *tautomérie*. Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur la signification de ces noms, mais des efforts ont été faits pour montrer que, par des modifications des conditions physiques, ou par des substitutions introduites dans les molécules, on pouvait changer la nature de leur tautomérie. Des considérations atomistiques (2), énergétiques (3), ioniques (4) ont été proposées.

---

(1) Séance du 4 juillet 1927.

(2) A. Cornillot, *Thèse*, Paris, janvier 1927, et références y contenues.

(3) Knorr, *Ann. der Chem.*, 5e série, **293**, 1897, p. 70 à 119.

(4) Lowry, *Deuxième Conseil de Chimie, Congrès Solvay*, 1925, p. 156 et suiv.

C'est à ces dernières que je demanderai d'expliquer les divers phénomènes de tautomérie, et j'étudierai rapidement, dans leur hypothèse, une nouvelle classe de composés tautomériques.

Lowry (*loc. cit.*), traduisant dans le langage dualistique la règle de transposition $\alpha - \gamma$ de Lapworth (¹), assigne à la forme ionisée de l'acétylacétone la formule suivante :

$$(H^+) \;.\; (O^- - C^+(CH^3) - C^-H - C^+(CH^3) - O^-),$$

les formes énolique et cétonique correspondant à la neutralisation par l'ion H^+ soit de la charge de l'un des oxygènes, soit de celle du carbone central. Indépendamment de ses travaux, j'avais été amené à représenter ainsi les formes ionisées des composés allyliques :

$$(X^-) \;.\; (R^1 - CH^+ - CH^- - CH^+ - R^2$$

communes à $R^1 - CHX - CH = CH - R^2$ et $R^1 - CH = CH - CHX - R^2$.

Il est tentant de généraliser, et de conclure que la tautomérie est une conséquence de l'existence d'un ion commun à deux formes isomériques; cet ion doit nécessairement être multipolaire, de charge globale égale et de signe contraire à celle de la substitution mobile.

Nous désignerons par le mot *synionie* cette propriété et vérifierons tout de suite qu'elle est toujours réalisée lorsqu'un groupe mobile est lié à un atome rattaché lui-même à un autre atome doublement lié. En effet : $A = B - CX$ s'ionise ainsi : $A^{\pm} - B^{\mp} - C^{\pm}$, $X^{\mp}$ qui est aussi la forme activée de $XA - B = C$.

Quelles sont alors les conséquences de la synionie :

1° X est peu mobile. $AX - B = C$ et $A = B - CX$ peuvent exister séparément; ce sont des isomères. Toutes les réactions qui n'explicitent pas l'ion commun sont normales sur l'une ou l'autre forme; mais si cet ion entre en jeu l'un au moins des isomères présente une réaction anormale.

Les alcools $C^2H^5 - CHOH - CH = CH^2$ et $C^2H^5 - CH = CH - CH^2OH$ peuvent être isolés l'un et l'autre, la sodation et l'acétylation par $(CH^3CO)^2O$ ne donnent pas lieu à transposition; il n'en est plus de même de l'action de PBr^3 d'où résulte avec chacun des alcools le bromure primaire. (Mêmes résultats pour l'érythrol (²), le divinylglycol (³), le linalol, le phénylvinylcarbinol et leurs isomères respectifs.)

(¹) Lapworth, *Journal of Chem. Soc.*, 73, 1898, p. 445.
(²) Charles Prévost, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 1292.
(³) Charles Prévost, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 458.

2° X est très mobile, mais, des deux places qu'il peut occuper il en est une qui lui confère une mobilité bien plus grande : c'est alors à l'autre qu'il se fixera uniquement ou presque (pseudomérie). Si l'on y remplace, par une réaction explicitant l'ion commun, X par X' moins mobile, on peut souvent séparer deux produits de réaction isomères.

Le bromure $C^2H^5 - CH = CH - CH^2Br$ est seul stable à la température ordinaire; il en est de même du dibromure 1.4 de l'érythrène, sur tous deux l'action des acétates métalliques donne uniquement l'acétine attendue; mais les dibromures 1.4 des érythrènes 1.4 disubstitués

$$R^1 - CHBr - CH = CH - CHBr - R^2$$

conduisent à un mélange d'acétines 1.2 et 1.4, le dibromure 1.6 de l'hexatriène à des diacétines 1.6 et 1.2 ou 1.4 pourtant tout au moins pour ce dernier qui est solide, la présence de bromures isomères est écartée.

3° X est très mobile, les places A et C sont influencées de façon comparable : $AX - B = C$ et $A = B - CX$ sont desmotropes, les deux dibromures 1.2 et 1.4 de diisocrotyle sont desmotropes (*loc. cit.*, 184, p. 1460).

Pourquoi, parmi les théories qui rendent bien compte de ces faits, ai-je choisi la théorie ionique ? C'est que seule elle permet de prévoir l'influence et des substitutions et des conditions physiques sur la nature de la tautomérie. En effet, il semblait que pour passer de la pseudomérie des dibromures d'érythrène 1.4 à la desmotropie de dibromures 1.2 et 1.4, il suffisait d'introduire dans la molécule des substitutions propres à augmenter la mobilité du brome en position 4; ce que l'expérience a vérifié.

De même, toute cause (élévation de température) susceptible d'augmenter l'ionisation de la substitution X, devait changer l'isomérie des corps $AX - B = C$ et $A = B - CX$ en pseudomérie ou desmotropie; dans les deux cas, on devait constater à température plus ou moins élevée une isomérisation partielle; il était classique que le géraniol s'isomérise partiellement en linalol vers 200°; j'ai montré que, réciproquement, l'alcool $C^2H^5 - CHOH - CH = CH^2$ s'isomérise partiellement en l'alcool $C^2H^5 - CH = CH - CH^2OH$ vers 360° (1).

J'ai pu, dans de nombreux autres cas, vérifier que les substitutions agissent dans le sens que prévoit la théorie ionique, féconde aussi dans l'étude des tautoméries énol-cétone et dérivé nitré-pseudo-acide.

(1) Charles Prévost, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 853.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réalité de la transposition semipinacolique. Étude de l'anisylméthyléthylglycol.* Note de Mlle **Jeanne Lévy** et de M. **P. Weill**, présentée par M. A. Béhal.

La transposition semipinacolique, qui s'observe dans la déshydratation des aryldialcoylglycols par l'acide sulfurique concentré, résulte de l'élimination de l'oxhydryle secondaire et conduit, par migration d'un radical alcoyle, à un produit cétonique ([1]) :

$$\text{(I)}\quad \mathrm{Ar-CHOH-COH}\begin{matrix}\diagup\mathrm{R}\\ \diagdown\mathrm{R}\end{matrix} \;\rightarrow\; \mathrm{Ar-CH-C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{R}\\ \diagdown\mathrm{R}\end{matrix}\;(\mathrm{O}) \;\rightarrow\; \begin{matrix}\mathrm{Ar}\diagdown\\ \mathrm{R}\diagup\end{matrix}\mathrm{CH-CO-R}.$$

La réalité de cette transposition a pu être mise en doute quand Daniloff ([2]), puis MM. Tiffeneau et Orékhoff ([3]) eurent constaté que les aldéhydes trisubstitués, formés dans la transposition hydrobenzoïnique des mêmes aryldialcoylglycols, se transforment (transposition aldéhydocétonique (II) par l'acide sulfurique concentré en cétones qui sont identiques à celles que fournit la déshydratation semipinacolique

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix}\mathrm{Ar}\diagdown\\ \mathrm{R-}\\ \mathrm{R}\diagup\end{matrix}\mathrm{C-CHO} \;\rightarrow\; \begin{matrix}\mathrm{Ar}\diagdown\\ \mathrm{R}\diagup\end{matrix}\mathrm{CH-CO-R}.$$

Malgré ces faits, l'un de nous a réussi, dans un précédent Mémoire, à apporter quelques arguments en faveur de la réalité de la transposition semipinacolique en montrant ([4]) que la déshydratation de certains glycols peut s'effectuer sans le secours de l'acide sulfurique concentré, par simple distillation à la pression ordinaire, ou encore par action de l'acide dilué, et que, dans les mêmes conditions, les aldéhydes trisubstitués correspondants restent inattaqués. Toutefois cette démonstration n'était pas d'une rigueur absolue car, dans tous les cas examinés jusqu'ici, le produit de la transposition semipinacolique (I) s'est montré le même que celui de la transposition

---

(1) Tiffeneau et Orékhoff, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 387.

(2) Daniloff, *J. Soc. chim.*, 49, 1917, p. 282; 51, 1919, p. 97.

(3) Tiffeneau et Orékhoff, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 67.

(4) Tiffeneau et J. Lévy, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1113.

aldéhydocétonique (II) et l'on pouvait supposer qu'à l'état naissant l'aldéhyde était plus sensible aux réactifs.

Nous apportons ici un fait nouveau qui constitue une preuve rigoureuse de la réalité de la transposition semipinacolique.

Nous avons pu montrer, en effet, que l'anisylméthyléthylglycol se transforme, par déshydratation semipinacolique et migration du radical éthyle, en anisyl-3-pentanone-2 [schéma (III)], tandis que l'anisyl-2-méthyl-2-butanal fournit, par action de l'acide sulfurique concentré, l'anisyl-2-pentanone-3 (IV) :

(III) $CH^3OC^6H^4-CHOH-COH(C^2H^5)CH^3 \rightarrow CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH-CO-CH^3$,

(IV) $(CH^3OC^6H^4)(CH^3)(C^2H^5)C-CHO \rightarrow (CH^3OC^6H^4)(CH^3)CH-CO-C^2H^5$.

D'autre part, nous avons étudié l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl-1-méthyl-2-butène-1. Par distillation vers 250°, cet oxyde conduit à l'anisyl-3-pentanone-2 (V) :

(V) $CH^3OC^6H^4-CH-C(C^2H^5)CH^3$ (pont O entre les deux carbones) $\rightarrow CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH-CO-CH^3$.

Il y a, comme on le voit, rupture de l'oxygène pontal du côté de l'anisyle comme pouvait le faire prévoir la forte capacité affinitaire de ce radical, et il se produit une transposition semipinacolique analogue à celle fournie par le glycol correspondant.

Ces deux transpositions semipinacoliques, (III) et (V), montrent, comme on le savait déjà, que l'aptitude migratrice du radical éthyle est supérieure à celle du radical méthyle (1).

Déshydratation de l'anisyl méthyléthylglycol $CH^3OC^6H^4$-CHOH-COH(C^2H^5)CH^3. Ce glycol, préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'anisylacétylcarbinol (Éb. 175° sous 15^{mm}), lui-même obtenu par action du bromure de magnésium-éthyle sur l'amide *p*-méthoxyphénylglycolique, bout à 206-208° sous 15^{mm}. Traité par les acides ou par simple distillation à la pression ordinaire, il se déshydrate en un

(1) Il faut remarquer que le radical qui émigre le plus facilement est celui qui possède la capacité affinitaire la plus faible. Ce résultat a déjà été obtenu dans diverses séries (M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 33, 1923, p. 735; Lagrave, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, juillet 1927, Paris, Masson).

produit Éb. 166-170° $n_{20} = 1,532$ qui a été identifié à l'anisyl-3-pentanone-2

$$CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH - CO - CH^3,$$

préparée par isomérisation de l'oxyde d'anisyl-3-pentène-3. Semicarbazone 179-180°.

Transformation de l'anisylméthylbutanal. — Cet aldéhyde, préparé par action de la potasse sèche sur l'iodhydrine de l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1 :

$$Ar - CHOH - CHI(CH^3)C^2H^5,$$

distille à 135-145° sous 14^{mm}. Il donne une semicarbazone F. 145° et un oxime F. 87°; par déshydratation de l'oxime, on isole l'anisyl-3-méthyl-3-butanonitrile. Éb. 135-136° sous 6^{mm}. Traité par l'acide sulfurique concentré, cet aldéhyde se transforme rapidement en un produit qui distille à 262-265°, et qui a été identifié à l'anisyl-2-pentanone-3 $CH^3OC^6H^4(CH^3)CH.CO.C^2H^5$ préparée par traitement à la potasse sèche de l'iodhydrine de l'anisyl-3-pentène-3. Semicarbazone 115-117°.

Isomérisation de l'oxyde de l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1. — Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1. (Éb. 249° $n_{20} = 1,542$). Il distille à 135-140° sous 15^{mm}. Il s'isomérise à la pression ordinaire en anisyl-3-pentanone-2. $CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH-CO-CH^3$ décrite ci-dessus.

Conclusions. — 1° La transformation de l'anisylméthyléthylglycol en un produit cétonique différent de celui fourni par la transposition aldéhydo-cétonique de l'anisylméthylbutanal démontre la réalité de la transposition semipinacolique. 2° Dans la transposition semipinacolique, le radical éthyle émigre plus facilement que le radical méthyle.

GÉOLOGIE. — *Sur l'extrémité occidentale du massif des Djebilets* (*Maroc*). Note de M. **Édouard Roch**, présentée par M. Émile Haug.

J'ai eu l'occasion de reprendre au mois de décembre dernier l'étude de la portion des Djebilets qui intéresse la feuille Oued Tensift au $\frac{1}{200\,000}$.

C'est un pays de petites collines schisteuses avec crêtes de quartzites, dominé par la masse calcaire du djebel Ighoud (591^m), au sud-ouest de la sebka Zima, entre cette dernière et l'oued Tensift.

La tectonique très simple nous montre que les couches ondulent en une série d'anticlinaux et de synclinaux, de direction N 12° E.

Une coupe passant par le djebel Ighoud nous montre d'W. en E. la série des couches, qui sont, de bas en haut :

1. Schistes *argileux* verts et violets, avec zones de schistes violets à miches calcaires, intercalés de bancs de grès bruns (épaisseur apparente : 300^m).

2. Quelques mètres de schistes verdâtres et bancs de quartzites.

3. Lentille de calcaires blancs zoogènes du djebel Ighoud, en gros bancs, coupés de filons de barytine, de galène et de malachite (épaisseur : 200^m environ).

4. Schistes verdâtres et quartzites identiques au n° 2.

5. Schistes *siliceux* vert poireau ou vert olive, parfois, aussi, violets, assez fossiles, avec bancs plus durs et quartzites.

Les schistes argileux et les schistes à miches ne m'ont livré que de très mauvais exemplaires de Trilobites. Par contre, dans les calcaires du djebel Ighoud, abondent les Archaeocyathinés. L'étude en section polie de quelques échantillons m'a permis de reconnaître notamment : *Archæocyathus Ajax* Taylor, très abondant, *Archæocyathus* aff. *Selliksi* Taylor, et aussi des coupes longitudinales de *Spirocyathus radiatus* Taylor.

Les schistes siliceux du n° 5 sont couverts d'empreintes de *Sao hirsuta* Barrande (= *Ptychoparia Barthouxi Mansuy*) à Hedil Mamora, près du Tensift, et plus au Nord dans les Oulad Msabih.

Nous pouvons dès lors interpréter la stratigraphie de la région de la manière suivante : les calcaires du djebel Ighoud et les schistes argileux à Trilobites représentent sans conteste l'extrême base du Cambrien, c'est-à-dire le Géorgien.

Les schistes siliceux à *Sao* sont l'équivalent stratigraphique de l'Acadien. Il s'agit même très vraisemblablement de la même bande que M. Lecointre a retrouvée fossilifère à Casablanca.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'Archæocyathidés dans le Djebel Ighoud* (*Djebilet — Maroc occidental*). Note (1) de M. **P. Russo**, transmise par M. Ch. Depéret.

Il y a quelque temps, M. Bourcart a signalé la présence d'*Archæocyathus* dans le Sous. Il me paraît intéressant de noter que la faune d'Archæocyathidés se retrouve encore bien plus au Nord dans la partie occidentale des Djebilet. En effet, le djebel Ighoud, formé de calcaires gris bleutés très compactes, avec souvent des veinules de calcite, et reposant sur des schistes noirs et des quartzites dans lesquels je n'ai trouvé aucun fossile, offre en très grand nombre des échantillons souvent assez bien conservés d'*Archæo-*

(1) Séance du 4 juillet 1927.

cyathus (déterminés par M. Depéret) dont la détermination spécifique n'a pu encore être effectuée. La stratigraphie de la montagne est la suivante de haut en bas :

1. Schistes avec intercalations quartzitiques contenant les espèces signalées par M. Barthoux : *Paradoxidus rugulosus* Corda, *Sao hirsuta* Barr., etc., de l'Acadien de Bohême.

Ces schistes offrent une direction NNE-SSW et un pendage SE en général, compris entre 50° et 90°.

2. Couches calcaires grises dures à *Archæocyathus*, formant la masse même de la montagne de l'Ighoud. Pendage SE de 50° à 60°. L'ensemble dessine une lentille inclinée se terminant en biseau entre les couches sus et sous-jacentes, et offrant une longueur d'environ 8^{km} (Georgien probable).

3. Schistes noirâtres, micacés, brillants, sans traces organiques (peut-être Précambrien).

L'assise 1 se continue vers l'Est dans tout le massif des Djebilet et l'assise 3 est, dès après l'Ighoud, recouverte en discordance angulaire par le Crétacé supérieur des Mouissat.

En réunissant cette constatation de la présence d'Archæocyathidés dans les Djebilet avec celle constatée dans le Sous, on met en lumière une bande de dépôts cambriens de faciès espagnol et sarde qui paraît se raccorder très bien avec les schistes Cambriens d'El Hank et de l'oued Nefifikr (Lecointre).

Je crois intéressant de noter qu'en 1915 j'ai recueilli dans la région entre Sidi Lamine et Khenifra des traces malheureusement en trop mauvais état pour permettre une détermination, mais qui pourraient appartenir à des Archæocyathidés. Sans préjuger de leur signification, je pense qu'il pourrait être intéressant de rechercher dans cette région si des *Archæocyathus* y peuvent être trouvés; cela définirait une seconde bande plus orientale de Cambrien à faciès espagnol.

PÉDOLOGIE. — *Les zones des sols de France.* Note de M. V. **Agafonoff.**

Le but de mes travaux pendant ces dernières cinq années a été de préciser quelles sont les zones climatériques des sols français. J'ai dû pour cela étudier, sur place, la structure et la succession verticale des horizons des sols dans différentes régions de France, et former une collection pour leur étude dans le laboratoire.

Mes études [1] m'amènent à cette conclusion que presque toute la France (à l'exception de la région méditerranéenne, des régions montagneuses est de sols azonaux) est située dans la zone faiblement podzolique, dans laquelle, comme on le sait, peuvent se produire le transport des oxydes de fer et d'alumine des horizons supérieurs du sol dans les horizons inférieurs. On peut diviser cette région podzolique de France en deux bandes dans le sens NE-SW par la ligne grossièrement schématique qui passe à l'est d'Arras, par Auxerre, Poitiers, et par Angoulême pour se terminer à l'ouest de Pau. Cette ligne peut servir approximativement de ligne-frontière entre la région des altitudes de $0-200^m$ (à l'ouest) et celle des altitudes de 200^m-500^m (à l'est).

Dans la bande occidentale *atlantique* (climat plus doux et plus humide) le processus podzolique est plus fort : on peut trouver assez souvent dans les sols des dépôts d'alios (Landes [2]), de betain (Poitou), de grepp (région toulousaine). Mais dans aucun sol français, même dans cette bande, je n'ai pas rencontré la podzolition complète de l'horizon B, comparable à celle des podzols typiques russes, où cet horizon devient tout à fait blanc, grâce à sa transformation presque complète en silice. Dans la bande atlantique, la quantité d'humus (appréciée par la méthode Simon) dans ces sols oscille autour de 1 pour 100. On y rencontre parfois des sols formés sur les calcaires; ils sont généralement de couleur brun rougeâtre et n'ont pas d'horizons podzoliques. Le faible enrichissement des horizons inférieurs en oxydes de fer et d'alumine (s'il existe) ne peut être montré que par l'analyse chimique.

La *deuxième* bande, *orientale*, des sols podzoliques correspond à un climat plus continental et moins humide; le processus podzolique y est plus rare et devient encore plus faible que dans la première bande. La formation des concrétions d'hydroxydes de fer et d'alumine est très rare dans les horizons inférieurs et les concrétions sont de très faibles dimensions. Les quantités d'humus sont plus considérables que dans les sols de la bande atlantique, elles varient généralement entre 1 et 2 pour 100. La structure de ces sols n'est pas très distincte, les horizons se transforment graduellement, la couleur de l'horizon A est généralement d'un brun grisâtre, l'épaisseur

---

[1] Dans cette Note nous n'exposons pas tous les résultats de nos études chimiques (40 analyses complètes), physiques et microscopiques, mais il nous est nécessaire de donner parfois quelques indications de ce genre.

[2] V. Agafonoff, *Processus podzolique dans les sols sableux des Landes* (*Comptes rendus*, 183, 1926, p. 425).

des horizons A + B dépasse rarement 25^{cm}; la dépendance de ces sols et de leur roche mère est très nette. Toutes ces propriétés nous permettent de comparer ces sols avec les *terres brunes* (Braunerde de Ramann), qui couvrent toute la plaine allemande.

La *troisième* zone des sols de France peut être nommée *méditerranéenne*. Cette région est limitée à l'Ouest par le Plateau Central, au Nord-Est par les Alpes maritimes : elle comprend toute la partie méridionale de la vallée du Rhône jusqu'à Privas et Valence. C'est la région du climat méditerranéen subtropical. Les sols les plus typiques de cette zone sont les *sols rouges* qui se forment non seulement sur les calcaires, mais parfois sur d'autres roches mères. Dans ces terres rouges et rouge jaunâtres, on rencontre souvent, à la profondeur de $50\text{-}60^{cm}$, des couches de concrétions calcaires, parfois blanc jaune, parfois rouges. On trouve aussi dans cette région des sols jaunes, jaune brun et même gris. Tous sont grumuleux, peu épais, et contiennent des particules plus ou moins grandes de la roche mère. La quantité d'humus est généralement petite et dépasse rarement 1 pour 100. Cette diversité des sols de la région méditerranéenne ne s'explique-t-elle pas, non seulement par la diversité des roches mères, mais aussi par l'hypothèse de la formation de ces sols pendant les époques géologiques différentes sous l'influence de différents climats; il faut supposer aussi que ces influences anciennes n'ont pu être complètement effacées par l'influence du climat contemporain subtropical.

Outre tous ces sols zonaux, il existe en France aussi des sols *azonaux*, parmi lesquels la première place est occupée par les sols, les plus fertiles de France, qui se sont formés sur les *limons des plateaux*. Ces sols se rencontrent en Normandie, dans le Nord, dans le bassin de Paris, dans les régions lyonnaise et toulousaine, et partout leurs caractères ne changent guère : couleur chocolat jaunâtre, épaisseur (A + B) — $30\text{-}40^{cm}$, grande quantité de la terre fine (99 pour 100) et une grande homogénéité de composition chimique (humus, 1,4-2,3 pour 100); seulement dans la région toulousaine, où le processus de l'érosion des limons était énorme, la composition chimique des sols qui se sont formés à leurs dépens a subi quelques changements notables. Si ces sols limoneux se sont formés sur les horizons déjà décalcifiés des limons (terre à brique, etc.), cas le plus général, ils ne contiennent plus de carbonates, mais toujours une petite quantité de chaux (0,8-1,3 pour 100), liée aux silicates. Si ces sols recouvrent des limons non décalcifiés (loëss), ils renferment une quantité notable de carbonates, mais toujours moindre que dans leur roche mère

(Lyon). Il faut supposer que ces sols « limoneux » ont été formés après l'érosion de la plus grande partie des limons quaternaires, quand le climat est devenu déjà semblable à ce qu'il est aujourd'hui. La grande quantité de carbonates contenus dans les ergerons (loëss) qui se trouvent parfois sous les terres à brique et surtout l'orographie des plateaux ont préservé ces sols du processus podzolique.

Citons encore les azonaux *volcaniques*, qui se sont formés, par exemple, dans la Limagne par la décomposition des scories et des cendres des volcans d'Auvergne [1].

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Intensité de la raie verte des aurores polaires dans le spectre du ciel nocturne*. Note de M. J. **Dufay**, présentée par M. Ch. Fabry.

I. On sait que le spectre du ciel nocturne comprend un fond continu sillonné de raies sombres auquel se superpose la raie brillante des aurores polaires $(\lambda = 5577\,\text{Å})$ [2]. Il est intéressant de rechercher quelle importance relative il convient d'attribuer à la raie de l'aurore et au spectre continu.

Ce dernier est trop faible pour qu'on puisse se servir utilement d'un spectrographe à fente fine : la comparaison doit nécessairement porter sur une portion étendue du spectre continu. A cet effet j'ai remplacé la fente du spectrographe par une large ouverture rectangulaire portant, vers son milieu, une tige opaque et fine parallèle aux arêtes des prismes. Sa hauteur est la moitié de celle de l'ouverture. Le fond continu donne ainsi sur les négatifs une bande spectrale très impure, sur laquelle se détache un rectangle plus opaque correspondant à l'image monochromatique de l'ouverture fournie par la raie de l'aurore. L'image monochromatique de la tige est naturellement une ligne claire dont la hauteur est la moitié de celle du spectre. L'éclairement E qu'elle reçoit provient uniquement d'une portion

(1) V. Agafonoff, *La genèse des terres et des autres sols des environs de Clermont-Ferrand* (*Comptes rendus*, 183, 1926, p. 224).

(2) Lord Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society*, (A), 103, 1923, p. 45. — J. Dufay, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1290, et *Bull. Soc. franç. de Physique*, n° 200, 1924, p. 57 S.

bien définie du spectre continu dont les limites, faciles à déterminer (1), dépendent seulement des positions occupées par les bords de l'ouverture. La région sombre située immédiatement au-dessus de la ligne claire reçoit le même éclairement E accru de l'éclairement E′ dû à la raie de l'aurore. L'étude au microphotomètre enregistreur du cliché étalonné avec des éclairements gradués, fournit le rapport $\frac{E+E'}{E}$, d'où $r=\frac{E'}{E}$.

II. Monté sur un petit spectrographe à deux prismes de flint de 60°, dont l'objectif a une ouverture relative de f : 1,2, le dispositif précédent permet d'obtenir avec des poses de 1 heure à 1 heure 30 minutes seulement des clichés se prêtant bien aux mesures photométriques (plaques Crumière Aviator).

Les observations faites en pleine campagne, à l'Isle-sur-Serein (Yonne), en août et septembre 1926, m'ont donné pour r des nombres variables d'une nuit à l'autre, dont les valeurs extrêmes sont 0,44 et 0,60. La portion utile du spectre continu s'étendait de 4960 à 6000 Å; l'appareil était dirigé vers le Nord, à 50° du zénith (2).

III. Il est possible de passer du rapport des éclairements photographiques à celui des énergies correspondantes si les courbes de noircissement relatives à chaque longueur d'onde conservent la même *forme* dans toute la région spectrale utilisée. Elles peuvent alors être superposées par une translation le long de l'axe des abscisses. Cette condition s'est trouvée très sensiblement vérifiée avec les plaques employées.

On peut alors mesurer les valeurs relatives de la sensibilité de la plaque, à énergie égale, pour toutes les radiations; j'ai fait ces mesures en prenant comme source un corps noir à 1650° absolus (3). Enfin il faudrait, en toute

---

(1) On substitue à la plaque un écran opaque portant une fente fine et l'on éclaire celle-ci avec un tube à krypton, puis une source émettant un grand nombre de raies brillantes. La fente étant placée de manière que l'image de la raie verte du krypton, très voisine de la raie de l'aurore (5570,5 Å), se peigne sur le prolongement de la tige opaque, les radiations dont les images coïncident avec les bords de l'ouverture limitent l'intervalle spectral utilisé quand la lumière traverse l'appareil en sens inverse.

(2) La présence de la Lune, si elle ôte toute signification aux mesures quantitatives, n'empêche pas d'observer la raie de l'aurore. Elle est encore faiblement visible au moment de la pleine Lune, lorsqu'on pose 5 à 10 minutes. De même elle peut être photographiée à Paris même, malgré l'illumination de la ville.

(3) Corps noir d'Ives, monté par M. Volkringer et utilisé dans l'étude du spectre continu du mercure (H. Volkringer, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 780).

rigueur, connaître la courbe d'énergie du spectre continu du ciel nocturne, mais, en raison des propriétés très sélectives des plaques orthochromatiques, cette dernière intervient fort peu. J'ai supposé tour à tour la courbe d'énergie identique à celle du Soleil et à celle de la lumière solaire diffusée par un gaz. Ces deux hypothèses très différentes m'ont conduit exactement au même résultat : le rapport des énergies transportées par la raie de l'aurore et par le spectre continu de 4960 à 6000 Å a varié au cours de mes observations de 0,22 à 0,33. Il en résulte que, dans le cas des observations visuelles, la raie de l'aurore produirait seulement $\frac{5}{100}$ à $\frac{8}{100}$ de l'éclairement total [1].

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Fixation de la radioactivité de l'air par le champ électrique terrestre.* Note de M. **Édouard Salles**, présentée par M. Brillouin.

Les diverses Notes publiées par Mlle Maracineanu m'amènent à parler d'expériences entreprises il y a plusieurs années, et que j'ai abandonnées avant d'avoir pu leur donner une forme définitive (1921).

Je m'étais proposé de chercher s'il était possible de constater la fixation du dépôt actif de l'air sous l'influence du champ électrique terrestre. Dans ce but j'avais tendu sur le toit de l'ancien Bureau Central Météorologique un fil de laiton ou de fer d'une longueur de 10 à 15m, mis au sol, et s'appuyant sur les bases des cheminées. Le toit, qui était dégagé de tous côtés sauf au Sud, atteignait la hauteur d'un troisième étage.

Après une exposition de trois heures, qui en hiver se prolongeait parfois après le coucher du Soleil, le fil était rapidement enroulé sur un cadre et introduit dans la chambre d'ionisation d'un électroscope. On mesurait la fuite de cet appareil pendant une heure; une expérience de même durée avait été faite avant, la chambre d'ionisation ne contenant rien d'actif, afin de connaître la fuite naturelle.

Les résultats ont été assez variables; en moyenne la déperdition était sensiblement de l'ordre de dix fois la fuite naturelle, à deux reprises elle a atteint trente fois la fuite naturelle. Il faut remarquer que par suite de l'enroulement du fil en spires voisines, la moitié seulement de ce dernier

---

(1) En utilisant les coefficients de luminosité relatifs aux très faibles éclairements (P. G. Hutting, *Journal of the Optical Society of America*, 4, 1920, p. 55).

rayonnait utilement. Trois heures environ après son exposition le fil ne présentait plus d'activité appréciable, preuve que j'avais bien affaire aux radium A, B et C. Je ne me suis pas préoccupé du thorium, dans ce cas il aurait fallu une exposition beaucoup plus longue. Les expériences ont été faites à des intervalles espacés en hiver, au printemps et en été.

Je crois que les faits exposés doivent entrer en ligne de compte dans les résultats trouvés par Mlle Maracineanu.

BOTANIQUE. — *Sur la nutrition carbonée du* Penicillium glaucum *à l'aide des divers composés organiques de la série aromatique*. Note (1) de M. **Henri Coupin**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Dans une Note (2) précédente j'ai fait connaître quelques faits relatifs à la nutrition carbonée d'une moisissure extrêmement répandue partout, le *Penicillium glaucum*, à l'aide de composés organiques appartenant à la série grasse. Il était tout indiqué de la compléter par un travail analogue effectué avec quelques composés organiques de la Série aromatique et je m'y suis employé en utilisant la même technique (3) de manière à pouvoir en comparer les résultats. Ce travail était d'ailleurs beaucoup plus restreint que le précédent, la majorité des composés de la série aromatique étant presque insolubles et échappant, par suite, à l'expérimentation sous la forme que j'ai indiquée.

Avec les autres composés aromatiques, plus ou moins solubles, j'ai reconnu qu'un très grand nombre sont incapables de céder leur carbone à la Mucédinée, ce qui, par aillenrs, se comprend puisque beaucoup d'entre eux sont antiseptiques.

Parmi les composés aromatiques qui ne se sont pas montrés assimilables — quant à leur carbone — je citerai, en particulier, les *phénols* [*acide phé-*

(1) Séance du 4 juillet 1927.

(2) Henri Coupin, *Sur la nutrition carbonée du* Penicillium glaucum *à l'aide de divers composés organiques de la série grasse* (*Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1575).

(3) Cette méthode très simple consiste essentiellement à ajouter la substance carbonée à un liquide contenant de l'eau, de l'azote minéral, du potassium, du calcium, du magnésium, du phosphore, du soufre, et des traces de zinc, de fer, de silicium et de manganèse, de manière à obtenir un liquide que l'on ensemençait avec des conidies de *Penicillium glaucum*, pour leur permettre de croître et de fructifier.

nique C^6H^5OH ; *acide picrique* $C^6H^2(AzO^2)OH$; *naphtol* $C^{10}H^7OH$; *pyrocatéchine*, *résorcine* et *hydroquinone* $C^6H^4(OH)^2$, *pyrogallol* et *phloroglucine* $C^6H^3(OH^3)$], l'*aldéhyde benzoïque* $C^6H^5.COH$, la *quinone* $C^6H^4O^2$, l'*acide salicylique* $C^6H^4.CO^2H.OH$, le *camphre* $C^{10}H^{16}O$, le *furfurol* $C^4H^3O.COH$, les *alcaloïdes* purs [*quinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2 + 3H^2O$; *strychnine* $C^{21}H^{22}Az^2O^2$; *nicotine* $C^{10}H^{14}Az^2$) ou à l'état de sels [*sulfate de quinine* $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2\ SO^4H^2 + 8H^2O$].

Un petit nombre d'autres composés aromatiques solubles se sont montrés susceptibles de céder leur carbone au *Penicillium glaucum*. Parmi eux se signalent, particulièrement, le *tannin* (1)

$$C^6H^2(OH)^3CO^2.C^6H^2(OH)^2CO^2H,$$

l'*acide gallique* $C^6H^2(OH)^3CO^2H$, l'*acide hippurique*

$$C^6H^5CO.AzH.CH^2.CO^2H,$$

qui, tous trois, ont donné un parfait résultat, lequel, d'après les travaux antérieurs sur la nutrition des Mucédinées, pouvait être prévu pour le *tannin* et l'*acide gallique*, mais ne semble pas avoir été constaté avec l'*acide hippurique*, lequel, d'autre part, donne des cultures d'aspect un peu anormal, notamment par leurs conidies, qui sont plus grises que bleues.

C'est, comme on le voit, une très faible proportion, et l'on peut, je crois, en conclure que, d'une manière générale, les composés de la série aromatique sont beaucoup moins favorables que les composés de la série grasse pour assurer la nutrition carbonée du *Penicillium glaucum*, et, vraisemblablement, celle des autres Mucédinées (2).

---

(1) En supposant que le tannin, tel qu'on l'extrait des végétaux, n'est pas accompagné d'autres composés carbonés assimilables, ce qui est, peut-être, sujet à caution.

(2) Bien que ceci n'ait pas de rapport direct avec le sujet de ce travail, je note, en passant, que le *Penicillium* est incapable, dans les mêmes conditions, de s'emparer du carbone des carbonates minéraux (*carbonates de soude, de potasse*, etc.), ce qui, d'ailleurs, était presque évident *a priori*, mais que j'ai cru devoir constater par moi-même.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le mélézitose est-il une combinaison du saccharose avec le glucose?* Note de MM. **M. Bridel** et **Ch. Aagaard**, transmise par M. L. Mangin.

Le mélézitose est un hexotriose, non réducteur, qui a été extrait par M. Berthelot de la manne de Briançon, en 1859. Sa composition a été fixée par G. Tanret, en 1906. Hydrolysé par l'acide sulfurique à 3 pour 100, à + 100°, il fournit une molécule de fructose et deux molécules de glucose. L'indice de réduction est de 627. Par l'acide sulfurique à 6 pour 1000, il est hydrolysé en glucose et en turanose en donnant un indice de 1761.

Le mélézitose n'est pas hydrolysé par la sucrase de la levure. Bourquelot et Hérissey, en 1896, ont reconnu que le liquide d'*Aspergillus niger* l'hydrolysait en glucose et en turanose. Malgré la résistance du mélézitose à la sucrase de la levure, Kuhn et van Grundherr (¹) estiment que le mélézitose est une combinaison du saccharose avec le glucose. Pour eux, la sucrase de la levure est inactive parce que c'est une « fructo-sucrase », c'est-à-dire une sucrase qui agit sur les combinaisons du saccharose dans lesquelles le fructose est libre (gentianose, raffinose) et la sucrase de l'*Aspergillus niger* hydrolyse le mélézitose, parce que c'est une gluco-sucrase. L'*Aspergillus niger* renfermerait, alors, les deux sucrases puisqu'il agit aussi bien sur le gentianose et le raffinose que sur le mélézitose.

Nous avons comparé l'action de trois produits fermentaires obtenus avec l'*Aspergillus niger*, sur le saccharose d'une part et sur le mélézitose d'autre part. Si c'est le même ferment qui agit sur les deux sucres, le produit le plus actif sur le saccharose doit être également le plus actif sur le mélézitose. Le premier produit fermentaire (n° 1) a été préparé suivant les indications de Harang (²); le second (n° 2) en cultivant l'*Aspergillus niger* sur liquide de Raulin surnitraté de façon qu'il ne sporule pas (³) et le troisième (n° 3) en laissant jeûner sur l'eau distillée l'*Aspergillus* cultivé sur milieu surnitraté.

(¹) *Die Konstitution der Melezitose und Turanose* (*Ber.*, 59, 1926, p. 1655).

(²) *Recherche et dosage du tréhalose dans les végétaux à l'aide de la tréhalase* (*Journ. Pharm. Chim.*, 6e série, 23, 1906, p. 16).

(³) G. Tanret, *Action du nitrate d'ammoniaque sur* l'Aspergillus niger (*Journ. Pharm. Chim.*, 6e série, 5, 1897, p. 5).

Les poudres nos 2 et 3 possèdent la même activité sur le saccharose, mais la poudre n° 1 est nettement moins active.

Les poudres nos 1 et 3 possèdent la même activité sur le mélézitose, et la poudre n° 2 est nettement moins active.

Il y a donc une grande différence dans l'hydrolyse de ces deux sucres, puisqu'une poudre peu active sur le saccharose hydrolyse rapidement le mélézitose et qu'une autre poudre peu active sur le mélézitose hydrolyse rapidement le saccharose.

Ces faits viennent à l'encontre de l'hypothèse de Kuhn et van Grundherr et l'on doit conclure à la non-identité des diastases agissant sur le mélézitose et sur le saccharose.

Nous avons essayé d'obtenir l'hexobiose non réducteur existant, combiné au glucose par sa partie fructose, dans le mélézitose, en faisant agir sur le mélézitose le macéré de levure basse séchée à l'air qui hydrolyse très rapidement le turanose [1].

Ce macéré hydrolyse également le mélézitose; malheureusement, à côté de la glucosidase α qui provoque l'hydrolyse par la partie « turanose », il renferme une autre diastase qui décompose l'hexobiose, au fur et à mesure de sa formation. L'indice de réduction que l'on calcule dans une telle hydrolyse, de 620 à 634, correspond à celui de l'hydrolyse du mélézitose en glucose et fructose, 627.

L'hydrolyse totale du mélézitose par un liquide contenant à la fois glucosidase α et sucrase, tel que le macéré de levure basse, séchée à l'air, pourrait être invoqué par les partisans du mélézitose, combinaison du saccharose : la glucosidase α hydrolyse le mélézitose en glucose et saccharose et ce n'est qu'après cette hydrolyse que la sucrase peut décomposer le saccharose.

Mais ce que l'on sait maintenant de l'hydrolyse du gentianose et du raffinose qui donnent par l'émulsine saccharose et glucose pour le premier, saccharose et galactose pour le second et par la sucrase fructose et gentiobiose et fructose et mélibiose, ne permet pas d'expliquer la non-activité du saccharose du mélézitose par la sucrase.

Nos expériences avec l'*Aspergillus niger* ne confirment pas l'hypothèse de Kuhn et van Grundherr qui font du mélézitose une combinaison du saccharose avec le glucose. La nature exacte du gluco-fructose, non réducteur, existant, dans le mélézitose, combiné au glucose, est encore à déterminer.

---

(1) M. Bridel et Th. Aagaard, *Sur l'hydrolyse diastasique du auranose* (*Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1667.

CHIMIE AGRICOLE. — *Absorption ionique élective dans l'argile colloïdale.* Note [1] de MM. A. **Demolon** et G. **Barbier**, présentée par M. L. Lindet.

Bien que l'absorption des cations par l'argile colloïdale soit un phénomène d'ordre général, on n'a guère envisagé dans l'étude du pouvoir absorbant des sols que la fixation de la potasse et de l'ammoniaque. La soude en particulier est considérée pratiquement comme non retenue et c'est là un fait qu'il y a lieu d'expliquer. Il nous a paru utile de reprendre dans des conditions bien définies l'absorption des principaux cations intervenant dans le sol, envisagés seuls ou en mélange.

Les travaux récents (Van Bemmelen, Gedroiz, Ramann, Wiegner) ont conduit à attribuer le pouvoir absorbant aux échanges de bases propres aux silicates zéolithiques $\left[\frac{(SiO^2)}{(Al^2O^3)} : 3 \text{ à } 5\right]$. Or, si des silicates de ce groupe comme la bravaisite ont été rencontrés dans divers dépôts marins argilo-calcaires (Thiébaut), ils ne jouent aucun rôle dans les limons quaternaires dont la matière argileuse est essentiellement formée d'alumosilicates kaoliniques résistant à l'attaque chlorhydrique. Les phénomènes d'absorption dans ce cas apparaissent comme liés à la nature colloïdale de l'argile plutôt qu'à sa constitution minéralogique.

Fixation comparée des ions (Na), (K), (NH^4), (Ca). — Technique : D'une part l'argile colloïdale extraite de la terre à brique saturée d'ions (Ca) du bicarbonate (44,0 milli-éq. gr. pour 100^{gr}) a été traitée par des solutions de chlorures alcalins seuls ou en mélange (10^{gr} complexe argileux 500^{cm^3} solution). La concentration de chaque sel correspondait dans tous les cas à 2 pour 100 KCl. D'autre part, sur l'argile privée de bases on a fait agir chacun des chlorures alcalins seuls ou en présence de $CaCl^2$, en renouvelant le liquide cinq fois, en raison de l'acidité d'échange, pour atteindre la saturation. Dans tout les complexes obtenus les cations fixés ont été dosés après extractions répétées au moyen d'HCl N/5. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Complexe argile-chaux.

Milli-éq. gr. pour 100^g.	Am.	K.	Na.	Am+K.	Am+Na.	K+Na.	Am+K+Na.
Ca déplacé...	41,8	42,0	35,7	42,7	42,5	42,3	43,2
Am fixé......	42,3	»	»	20,5	37,4	»	20,4
K fixé.......	»	41,4	»	23,4	»	34,2	19,3
Na fixé......	»	»	35,7	»	5,0	6,6	3,6
Total.....	42,3	41,4	35,7	43,9	42,4	40,8	43,3

(1) Séance du 4 juillet 1927.

Argile privée de bases.

Milli-éq. gr. pour 100g.	Am.	K.	Na.	Am + Ca.		K + Ca.		Na + Ca.	
Cations fixés......	42,4	42,1	41,2	24,1	19,8	26,1	18,4	34,0	9,0
Total.........	42,4	42,1	41,2	43,9		44,5		43,0	

La capacité de saturation en cations de l'argile apparaît donc comme une constante indépendante de le nature des ions fixés. Dans le cas des mélanges, on observe un phénomène de partage avec fixation sensiblement équivalente des ions (K) et (NH^4) tandis que l'ion (Na) n'est que faiblement absorbé en leur présence. L'ion (Ca) de $CaCl^2$, formé ou introduit, intervient pour limiter plus ou moins, suivant sa concentration, la fixation des ions alcalins. En faisant varier la concentration respective de ces quatre ions essentiels, il est possible de modifier a volonté la grandeur de l'absorption pour chacun d'eux, et par conséquent d'obtenir des phénomènes d'absorption élective sans membrane.

Fixation dans le sol. Répartition en profondeur. — Technique : Nous avons recherché ce qui se passe dans le sol lorsqu'on applique en surface un mélange des trois chlorures alcalins; $2^{kg},5$ de terre à brique (pH = 7,3) additionnée de $\frac{1}{3}$ de sable siliceux étaient placés dans une allonge. Toutes les douze heures, on déversait en surface un volume d'eau distillée égal à $\frac{1}{6}$ de la quantité nécessaire à la saturation, le premier renfermant les sels en poids équivalents. Dans une expérience, cette quantité correspondait à la saturation en bases; la dose fut réduite à $\frac{1}{8}$ dans l'autre. Nous donnons en milli-éq.-gr. le dosage des cations fixés dans les six tranches superposées :

cm	$(NH)^4Cl$.	KCl.	NaCl.	NH^4Cl.	KCl.	NaCl.
de 0 à 5....	18,60	18,25	1,78	9,35	8,45	2,14
5 à 10....	18,50	18,12	2,12	2,50	2,15	4,43
10 à 15....	18,04	17,45	2,48	1,46	1,38	2,15
15 à 20....	11,59	13,08	2,91	0,28	0,68	1,88
20 à 25....	3,83	3,09	4,94	0,28	0,68	1,64
25 à 30....	0,65	1,48	4,87	0,28	0,68	1,62
Total fixé.	71,21	71,47	19,10	14,15	14,02	13,86
Q. introd.	72,40	72,40	72,40	14,50	14,50	14,50

Nous retrouvons le même partage que pour l'argile : l'absorption de (K) et (NH^4) en proportions équivalentes s'effectue d'abord au voisinage de la surface; (Na) se fixe ensuite plus ou moins complètement suivant la concentration de $CaCl^2$ formé. Nous constatons l'énergique pouvoir de fixation de l'argile pour des doses dépassant considérablement celles de la pratique des engrais. Quant à la concentration observée dans les liquides de percolation, elle est régie essentiellement par les équilibres déjà signalés qui se produisent dans la dernière couche traversée entre les ions absorbés et les ions restant en solution.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches comparatives sur la teneur en glutathion de quelques tissus et du sang, chez le Pigeon normal, chez le Pigeon sous-alimenté et chez le Pigeon privé de vitamines* B. Note [1] de Mme **Lucie Randoin** et M. **René Fabre**, présentée par M. L. Guignard.

D'après divers auteurs, notamment F. G. Hopkins et M. Dixon (1922), H. E. Tunnicliffe (1925), A. Blanchetière et L. Binet (1926), le glutathion jouerait, dans les oxydo-réductions organiques, un rôle très important. D'autre part, Mme L. Randoin et H. Simonnet (1923-1924) ont montré que, dans l'utilisation, par les cellules, de l'énergie qu'apportent les glucides du régime, les vitamines B interviennent tout spécialement, et que, par conséquent, leur absence détermine à la fois une inanition partielle et une intoxication due à une accumulation de produits incomplètement dégradés.

Il nous a semblé intéressant d'étudier, sur le Pigeon, les variations de la teneur en glutathion des muscles squelettiques, du muscle cardiaque, du foie et du sang, au cours de l'avitaminose B, et aussi après une sous-alimentation prolongée (avec régime complet et équilibré) provoquant des pertes de poids (12-21 pour 100) analogues à celles que l'on note vers la fin de la carence en facteurs B.

Technique. — Nos recherches ont porté sur 40 Pigeons adultes, de 300 à 450^g; elles ont été effectuées au moyen de trois lots d'animaux :

A. 8 Pigeons ont eu, à volonté, un *régime naturel* (mélange de graines).

B. 26 Pigeons ont reçu chaque jour, par gavage, 20^g d'un *régime artificiel uniquement privé de vitamines* B (caséine, 6; fibrine, 5; ovalbumine, 5; graisse de beurre, 4; *dextrine*, 66; mélange de sels, 4; agar-agar, 8; papier filtre, 2). La durée de la maladie (21 jours en moyenne avec ce régime) a été partagée en trois périodes :

Première période (1er au 12e jour environ) : pas de symptômes nets (8 Pigeons).

Deuxième période : baisse de température, début des paralysies (8 Pigeons).

Période prémortelle : crises de polynévrite, température très basse (10 Pigeons).

C. 6 Pigeons ont reçu chaque jour, pendant 18 jours, par gavage : 5^g seulement du *même régime artificiel complété par* 6 *pour* 100 *de levure de bière sèche.*

Nous avons déterminé, pour les divers tissus et le sang : 1° les *teneurs en eau;* 2° les *teneurs en glutathion réduit*, par la méthode de Tunnicliffe. Cette méthode permet de doser tous les composés capables de donner la réaction réversible : $2[-SH] + O \rightleftharpoons H^2O + [-S-S-]$, composés ayant tous la même signification physiologique. Nous avons apprécié le terme de la réaction par l'essai au nitroprussiate (n^{cm^3} *de solution centinormale d'iode*). Nous avons fait en outre l'essai à l'empois d'amidon (n' cm^3 *de la même solution*) qui fournit des chiffres plus élevés, car

[1] Séance du 4 juillet 1927.

l'action du nitroprussiate est spécifique du groupe [— SH], tandis que, dans le second cas, l'iode réagit sur la totalité des substances réductrices justiciables de son action.

L'intérêt de cette détermination supplémentaire résulte du fait que la valeur du rapport $\frac{n'}{n}$, — même lorsqu'elle est calculée pour des concentrations telles, que la réaction au nitroprussiate conserve une sensibilité identique dans les deux cas —, semble se modifier au cours des états pathologiques réalisés. Aussi avons-nous fait figurer, sur le tableau, les valeurs de ce rapport, à côté des résultats donnés, exprimés en *milligrammes de glutathion réduit pour 100g de tissu frais.*

Muscles pectoraux.		Muscles des membres postérieurs.		Muscle cardiaque.		Foie.		Sang.	
Glutathion en mg.	$\frac{n'}{n}$.	Glutathion en mg.	$\frac{n'}{n}$.	Glutathion en mg.	$\frac{n'}{n}$.	Glutathion en mg.	$\frac{n'}{n}$.	Glutathion en mg.	$\frac{n'}{n}$.
Pigeons normaux (température : 42°). — MOYENNES.									
24,0	**1,91**	**27,9**	**2,47**	**30,1**	**3,17**	**140,4**	**1,66**	**61,0**	**1,44**
Pigeons privés de vitamines B. — 2e *période* (températures : 41°,2 à 40°).									
15,0	2,30	14,2	2,94	25,0	3,00	204,0	1,47	53,0	1,53
21,7	2,00	28,2	2,31	45,0	2,00	135,0	2,06	31,1	1,52
17,5	2,01	27,5	1,50	40,0	2,00	102,5	2,00	42,5	1,29
21,0	1,78	–	–	40,0	2,25	214,2	1,50	–	–
17,5	2,32	20,0	3,33	27,9	2,27	183,2	1,60	48,0	1,29
16,1	2,30	12,5	3,90	23,0	2,76	195,9	1,57	40,0	1,75
14,7	2,62	18,7	2,75	35,0	2,11	208,3	1,48	58,0	1,42
15,4	2,68	16,0	2,90	28,0	2,37	197,5	1,48	43,0	1,60
Pigeons privés de vitamines B. — *Période prémortelle* (températures : 39°,5 à 35°).									
19,3	2,07	15,4	3,50	45,0	1,50	223,3	1,46	–	–
10,6	2,85	14,7	2,88	30,0	2,16	276,0	1,34	22,8	1,32
9,6	2,65	18,0	2,45	15,3	2,61	200,5	1,33	16,5	1,60
10,9	2,68	10,6	3,00	16,4	3,00	192,9	1,40	40,6	1,50
8,5	4,09	13,2	3,14	33,0	2,50	191,3	1,81	–	–
8,7	3,48	17,8	3,07	20,9	2,75	207,0	1,48	47,0	1,28
4,9	4,94	10,3	3,80	22,1	2,68	192,8	1,64	96,4	1,52
12,1	3,42	12,5	4,20	20,9	3,65	–	–	60,0	1,46
10,2	3,50	15,2	3,64	18,7	3,66	160,7	1,33	53,4	1,45
4,6	4,74	11,6	4,10	13,9	3,66	100,0	1,35	50,0	1,50
Pigeons sous-alimentés pendant 18 *jours* (températures : 41°,2 à 40°).									
14,4	3,04	17,2	4,50	25,0	3,55	150,0	1,74	56,0	1,65
12,3	3,43	15,0	3,52	23,9	3,55	154,0	1,60	63,0	1,37
17,0	2,44	13,0	3,42	35,7	2,83	130,0	1,85	50,0	1,40
15,0	2,65	12,3	3,29	20,7	3,70	106,0	2,05	39,7	1,70
13,0	2,35	14,5	3,00	24,0	2,30	163,0	1,37	55,0	1,52
16,0	2,00	12,2	3,05	30,0	2,28	140,0	1,43	59,0	1,32

Conclusions. — I. Chez le *Pigeon adulte normal*, les muscles squelettiques renferment en moyenne 26^{mg} de glutathion pour 100^{g} de tissu frais (chiffres extrêmes : 17-32); le cœur, 30^{mg} en moyenne; le foie, 140^{mg}, et le sang, 61^{mg}, avec variations individuelles relativement fortes.

II. Chez le *Pigeon sous-alimenté*, on constate une baisse générale de la teneur en glutathion, très accentuée pour les muscles des membres (moyenne : $14^{mg},3$), assez faible partout ailleurs.

III. Chez le *Pigeon privé de vitamines* B, aucun changement notable au début; mais, au cours de la deuxième période, la teneur en glutathion des muscles squelettiques s'abaisse (moyenne : $18^{mg},4$) pour atteindre, à la période des crises, son minimum (moyennes : $13^{mg},9$—$9^{mg},9$). La diminution est beaucoup moins accentuée en ce qui concerne le cœur et le sang, et, dans le foie, il y aurait une tendance à l'augmentation, mais les variations individuelles sont alors si considérables qu'il est impossible de conclure nettement sur ce point.

IV. L'accroissement de la *valeur du rapport* $\frac{n'}{n}$, *dans le cas des muscles squelettiques*, assez marqué notamment à la fin de l'avitaminose B, semblerait indiquer, à cette période, une augmentation de substances réductrices autres que celles qui possèdent le groupe sulfhydryle.

MICROBIOLOGIE. — *Les antagonismes physico-chimiques des microbes.* Note de MM. **C. Arnaudi**, **W. Kopaczewski** et **M. Rosnowski**, présentée par M. d'Arsonval.

Dès le début des recherches sur les microorganismes et les conditions de leur vitalité on a remarqué l'existence d'un certain antagonisme plus ou moins accentué : parfois, la présence d'un microbe déterminé empêche le développement d'un autre. Au fur et à mesure que la bactériologie progressait, le nombre de ces antagonismes augmentait. Pourtant, au lieu de les étudier avec toute la minutie désirable, la voie de production des sérums antagonistes par les microbes eux-mêmes, fut seule suivie, et, peu à peu, la thérapeutique par les microbes antagonistes fut abandonnée. Nous assistons aujourd'hui à un réveil marqué de cette thérapeutique.

Il nous a paru intéressant de voir si les modifications physico-chimiques, se manifestant dans les milieux de culture au cours du développement d'un microbe, ne peuvent pas rendre compte, tout au moins en partie, de leurs antagonismes.

Au cours de notre travail sur les *Conditions physico-chimiques de la*

vitalité microbienne, paru en 1923 ([1]), nous avons pu observer que, effectivement, cet antagonisme physico-chimique est bien net dans les cas étudiés. Ainsi, entre le *Proteus vulgaris* et *Bac. choleræ*, il se traduit par les écarts de la tension superficielle (51,0 dynes contre 57,2 dynes/cm), du degré d'ionisation (conductivité électrique $196,7.10^{-4}$ contre $120,4.10^{-4}$), pour la concentration en ions H^+ ($pH^+ = 7,1$ contre 7,8) et pour la viscosité (1,3 contre 1,1); il en était de même pour l'antagonisme bien connu entre le *Staphylococcus* et *Bac. pyocyaneus*.

Ces deux antagonismes, établis par de nombreux travaux, dus avant tout à Metchnikoff, pour le premier, et à Bouchard, Delbet, pour le second, encourageaient la poursuite de ces recherches.

Nous avons tout d'abord choisi parmi les exemples d'antagonisme microbien ceux qui ont été démontrés avec la plus grande netteté (voir les résultats).

La méthode expérimentale a été la suivante : on ensemençait les microbes dans un milieu de culture, toujours à peu près identique (Bouillon standardisé sec Bacto-Beef) et on prélevait à des intervalles réguliers (1, 2, 4, 6 et 12 jours) une certaine quantité de ce milieu, afin d'établir la tension superficielle, la viscosité, la densité, le pH, la conductibilité et la charge électrique. La pureté de chaque culture a été suivie par un examen de ses caractères organoleptiques, microscopiques et par un ensemencement sur la gélose inclinée.

Pour illustrer la stabilité des modifications physico-chimiques au cours de développement d'un micro-organisme, citons les chiffres établis pour le *Bac. pyocyaneus* et le *Saccharomyces cerevisiæ*, dont l'antagonisme a été nettement établi par d'Arsonval et Charrin ([2]) :

	Tension superficielle %.				pH.				Conductibilité électrique %.			
	2.	4.	6.	12.	2.	4.	6.	12.	2.	4.	6.	12.
	(jours).				(jours).				(jours).			
	Bac. pyocyaneus.											
Série I.	+5,0	+8,0	+11,0	+11,4	0	0	0	0	−1,6	+15,0	+11,0	+ 1,7
» II.	+8,1	+9,6	+12,0	+16,4	−0,1	0	−0,2	−0,1	−7,4	+ 0,6	+14,3	+14,3
	Saccharomyces.											
Série I.	+0,7	+1,9	+ 1,4	+ 1,5	+0,6	+0,6	+1,6	+1,2	−2,0	− 3,3	+ 1,3	+ 1,1
» II.	+0,3	+0,7	+ 0,2	+ 3,8	+0,7	+1,3	+1,7	+1,7	+3,0	+ 1,9	+ 3,8	+ 1,7

Voici résumés les résultats obtenus ([3]) :

([1]) W. Kopaczewski, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1136.

([2]) D'Arsonval et Charrin, *Soc. Biol.*, 45, 1893, p. 37, 70, 121 et 337.

([3]) Le travail détaillé paraîtra dans un autre Recueil.

I. *L'antagonisme entre* le bacille *anthracis* et les microbes saprophytes (Bac. mésentérique, Bac. pyocyanique et *Bac. prodigiosus*) est parfait en ce qui concerne la tension superficielle, la répartition des charges électriques et la réaction réelle du milieu de culture. La seule exception concerne la levure, dont les modifications de la réaction réelle du milieu sont pour ainsi dire identiques à celles de *Bac. anthracis*. L'antagonisme physico-chimique est le plus accentué dans les cultures de 4 jours, sauf pour les charges électriques dont les différences se manifestent parfois déjà dans un milieu de 24 heures.

Les écarts de la tension superficielle atteignent dans cet antagonisme 2 pour 100 à 20 pour 100, correspondant à $-1,5$ dyne à $+20$ dynes. Pour la concentration en ions hydrogène ces différences se chiffrent par $-0,3$ à $+1,5$ en unités pH^+.

L'analyse électrocapillaire démontre des variations dans la répartition des charges électriques des plus manifestes et indiscutables.

II. L'antagonisme entre les Bacilles lactiques et *Bac. mesentericus, typhi* et *Proteus vulgaris* est parfait; il se manifeste avec la plus grande intensité dans les cultures de 4 jours. Les variations se chiffrent par de 3 à 22 pour 100 pour la tension superficielle, de $+1,0$ à $+2,2$ unités pH^+ pour la concentration en ions H^+. L'analyse électrocapillaire illustre cet antagonisme parfois avec une finesse remarquable.

Sauf pour le *Proteus vulgaris* cet antagonisme se manifeste aussi dans les variations du degré d'ionisation du milieu, révélées par la conductibilité électrique : les différences atteignent, pour le lactique et le mésentérique, par exemple, une valeur de $+40$ pour 100 en 10^{-4} et pour typhique -10 pour 100.

III. L'antagonisme physico-chimique du groupe pyocianique est aussi parfait. On l'observe pour ainsi dire d'emblée, et se maintient dans les cultures de 12 jours, sauf pour le *Bac. anthracis*, où il cesse après le 6e jour, en ce qui concerne les valeurs de la tension superficielle. Il se manifeste avec toute la netteté en ce qui concerne le degré d'ionisation; l'ascension électrocapillaire accuse des différences frappantes.

IV. L'antagonisme est le moins accentué entre le *Bac. fluorescens* et le Staphylocoque ou *Bac. typhi*. Les écarts de la tension superficielle ne dépassent alors plus de $+7$ à $+10$ pour 100, ceux de l'acidité réelle $-1,0$ unité de pH^+. Les variations du degré d'ionisation sont parfois contradictoires. Seule l'analyse électrocapillaire permet d'enregistrer des différences nettes dans la charge électrique.

En présence de ces résultats, est-on en droit de tirer la conclusion que

l'antagonisme des microbes, biologiquement constaté et dûment contrôlé, s'explique par les variations de certaines propriétés physiques, électrocapillaires ?

La science physico-chimique a été si fréquemment discréditée, dans ses applications biologiques, par des conclusions trop hâtives qu'il convient tout d'abord d'élargir les résultats de ces recherches. Elles représentent la première tentative d'une étude d'ensemble des variations physico-chimiques, provoquées par les micro-organismes durant leur croissance.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 15^m$.

E. P.